



Programmmation
Cours
Electricité
Physique
Résumés
Analyse
Livres
Exercices
Contrôles Continus
Langues
Thermodynamique
Multimedia
Divers
Travaux Dirigés
Chimie Organique
Informatique
Optique
Chimie
Diapo
Corrigés
Mathématiques
Mécanique
Travaux Pratiques
Algèbre

**Filière Sciences de la matière
(SMP)
Parcours:
Physique des rayonnements et
matière (PRM)**

Module : physique 8

Élément de module: physique des matériaux

Cours Présenté par le Professeur:

MONKADE MOHAMED

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Faculté des sciences d'El Jadida

El Jadida Maroc

monkade@hotmail.com

Plan du cours

Chapitre I

Matière condensée

- 1) DIAGRAMME DE PHASE : SOLIDE, LIQUIDE, GAZ**
- 2) SOLIDES ET LIQUIDES**
- 3) SOLIDES**
- 4) CRISTAUX**
- 5) ETATS MESOMORPHES**
- 6) CARACTERISTIQUES D'UN SOLIDE OU D'UN LIQUIDE**
- 7) CLASSIFICATION DES SOLIDES**
- 8) CONCLUSION**

Chapitre II

Structure des cristaux parfaits

1) RESEAUX PERIODIQUES D'ATOMES

- a) vecteurs de translation et réseau
- b) opérations de symétrie
- c) motif et structure cristalline
- d) maille primitive d'un réseau

2) TYPES DE RESEAUX FONDAMENTAUX

- a) Opération de rotation
- b) groupe ponctuel
- c) réseaux de Bravais à deux dimensions
- d) réseaux de Bravais à trois dimensions

3) STRUCTURES CRISTALLINES SIMPLES

- a) Chlorure de sodium
- b) Chlorure de Césium
- c) Structure hexagonale compact

Chapitre III

Diffraction par les cristaux et réseau réciproque

1) FAISCEAU INCIDENT

les rayons X

les neutrons

les électrons

2) LOI DE BRAGG

- a) indice de Miller d'un plan réticulaire
- b) méthodes expérimentales de diffraction
- c) amplitude de l'onde diffusée
- d) diffusion par un réseau d'atomes ponctuels

3) RESEAU RECIPROQUE

- a) normale à un plan réticulaire
- b) distance entre plans réticulaires
- c) première zone de Brillouin
- d) réseau réciproque du réseau cubique centre
- e) facteur de structure géométrique
- f) facteur de diffusion atomique ou facteur de forme

Chapitre IV

Énergie de cohésion des cristaux

- 1) INTERACTIONS À GRANDE DISTANCE**
- 2) INTERACTIONS À MOYENNE DISTANCE : LIAISON COVALENTE**
- 3) REPULSION A COURTE DISTANCE**
- 4) APPLICATION**
 - a) gaz rares**
 - b) cristaux ioniques**
 - c) cristaux covalents**
 - d) liaison métallique**
 - e) liaison hydrogène**

Historique sur la matière

- **1611 : Johannes Kepler**

« L'Éétrenne ou la neige sexangulaire »
Symétrie 6 des flocons due à de petits sphères
(Comme les alvéoles des ruches)
-> Empilements compacts cubiques et hex.



- **1665 : Robert Hooke**

Dans « Micrographia » suggère l'existence de sphéroïdes qui s'empilent pour former des cristaux



- **1669 : Nicholas Steno**

Loi de constance des angles... dans le quartz.



La classification

- **1772 : J.B. Romé de l'Isle**

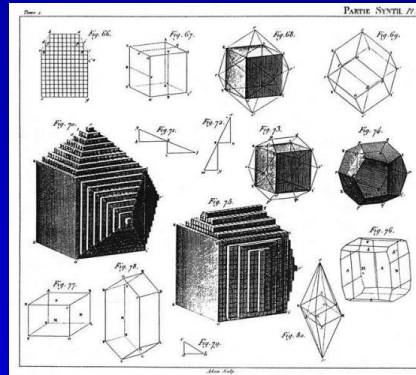
Loi générale de constance des angles

- **1781 : René-Just Haüy**

Forme extérieure d'un cristal reflète sa structure intérieure périodique.

« Père » de la cristallographie.

Et aussi... Pasteur (asymétrie)



- **1849 : Auguste Bravais**

Etablit l'existence de 14 types de réseaux



- **~1880 : Sohnke puis Schönfliess et Fedorov**

Trouvent les 230 groupes d'espace



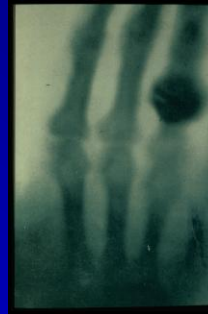
Les découvertes

- **1895 : Wilhelm Conrad Röntgen**

Découvre les rayons X.



Main (baguée)
de
Mme Röntgen

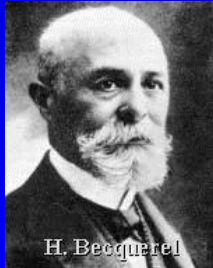


Le tube de Crookes

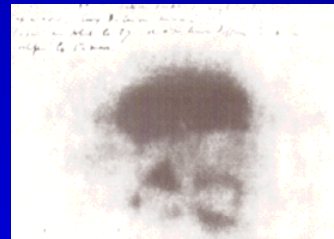


- **1896 : Henri Becquerel**

Découvre la radioactivité de l'uranium.

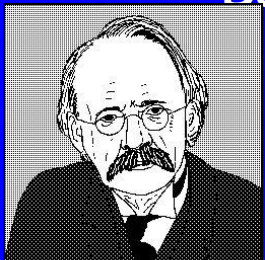


Film impressionné
par un sel d 'U



- **1897 : Joseph John (J.J.) Thomson**

Découvre l'électron, mesure q/m .



Mort de la physique classique



Les preuves

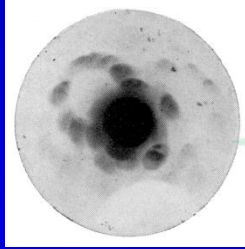


- Les rayons X sont des ondes
- Le cristal est un arrangement périodique d'atomes
- Les électrons sont des ondes

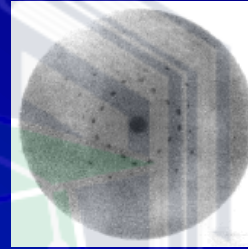
• 1912 : Max Von Laue, Friedrich, Knipping

Première expérience de diffraction des rayons X.

ZnS : blende



CuSO₄



• 1913 : William Henry et William Lawrence Bragg

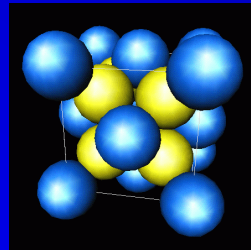
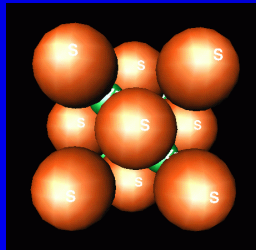
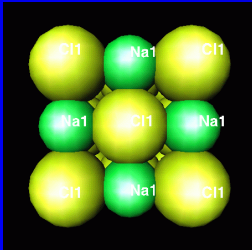
Détermination des première structures cristallines.

NaCl,

ZnS, FeS₂,

CaF₂,

CaCO₃...



• 1927 : Davisson et Germer :

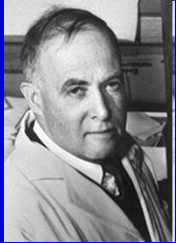
Diffraction des électrons



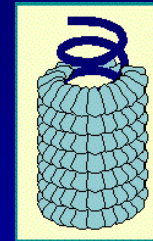
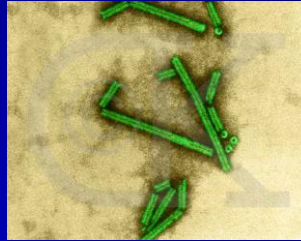
Histoire et la biologie

- 1926-35 : J.B. Sumner, J.H. Northrop, W. S. Stanley

Cristallisation d'enzymes, et du virus de la mosaïque du tabac.

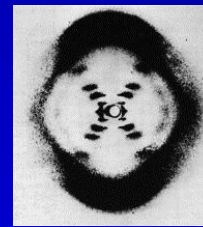
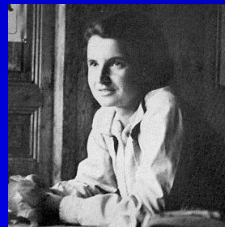


Virus
x
376000



- 1953 : James Watson, Francis Crick, Maurice Wilkins
Rosalind Franklin

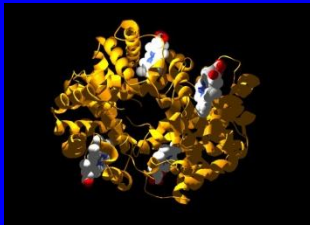
La double hélice de l'ADN.



Cliché X
de l'ADN
(R.F.)

- 1960-62 : John Kendrew, Max Perutz

Structure des macromolécules biologiques (myo/hémoglobine).



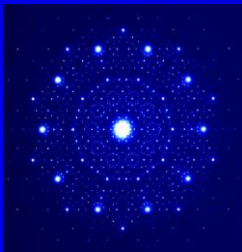
hémoglobine

ADN

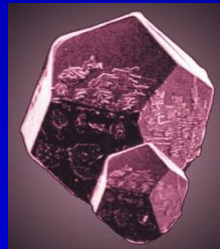


Développements et surprises

- **1960-70 : Méthodes directes**
Jerome Carle et Herbert Hauptman (Nobel 1985)
- **1960-1970 : Cristaux incommensurables**
Structures aperiodiques
- **1984 : Les quasicristaux**
D. Schechtman, I. Blech, D. Gratias, et J. W. Cahn
Structures non périodiques de symétrie interdite

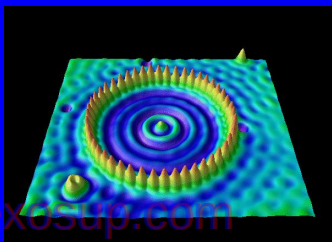


Diffraction par un
quasicristal
AlNiCo
décagonal

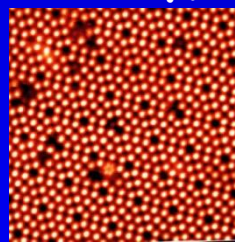


Quasicristal
dodécaédrique

- **1982 : Gerd Binnig et Heinrich Rohrer (Nobel 1986)**
Le microscope à effet tunnel (STM) -> Nanophysique
1985 : Fullerènes (Kroto, Curl, Smalley),



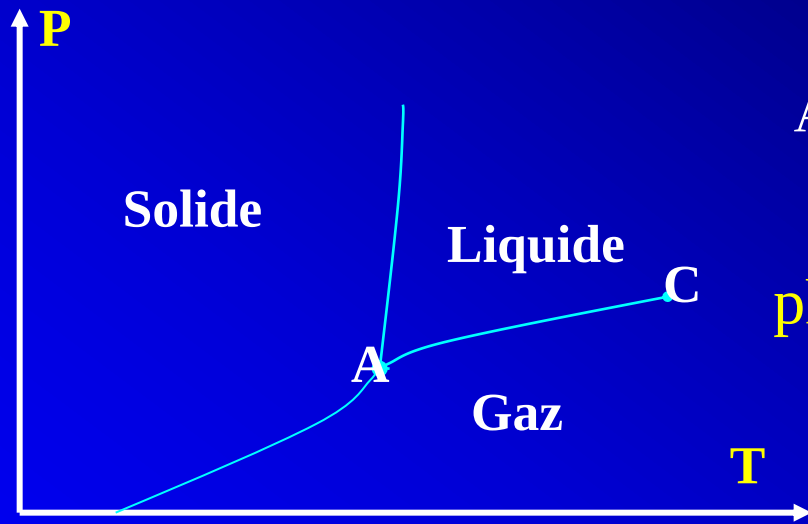
Atomes de Fe
sur Cu(111)



Surface
de Si(111)

Chapitre I

Matière condensée



A : point triple ou coexistent les 3 phases

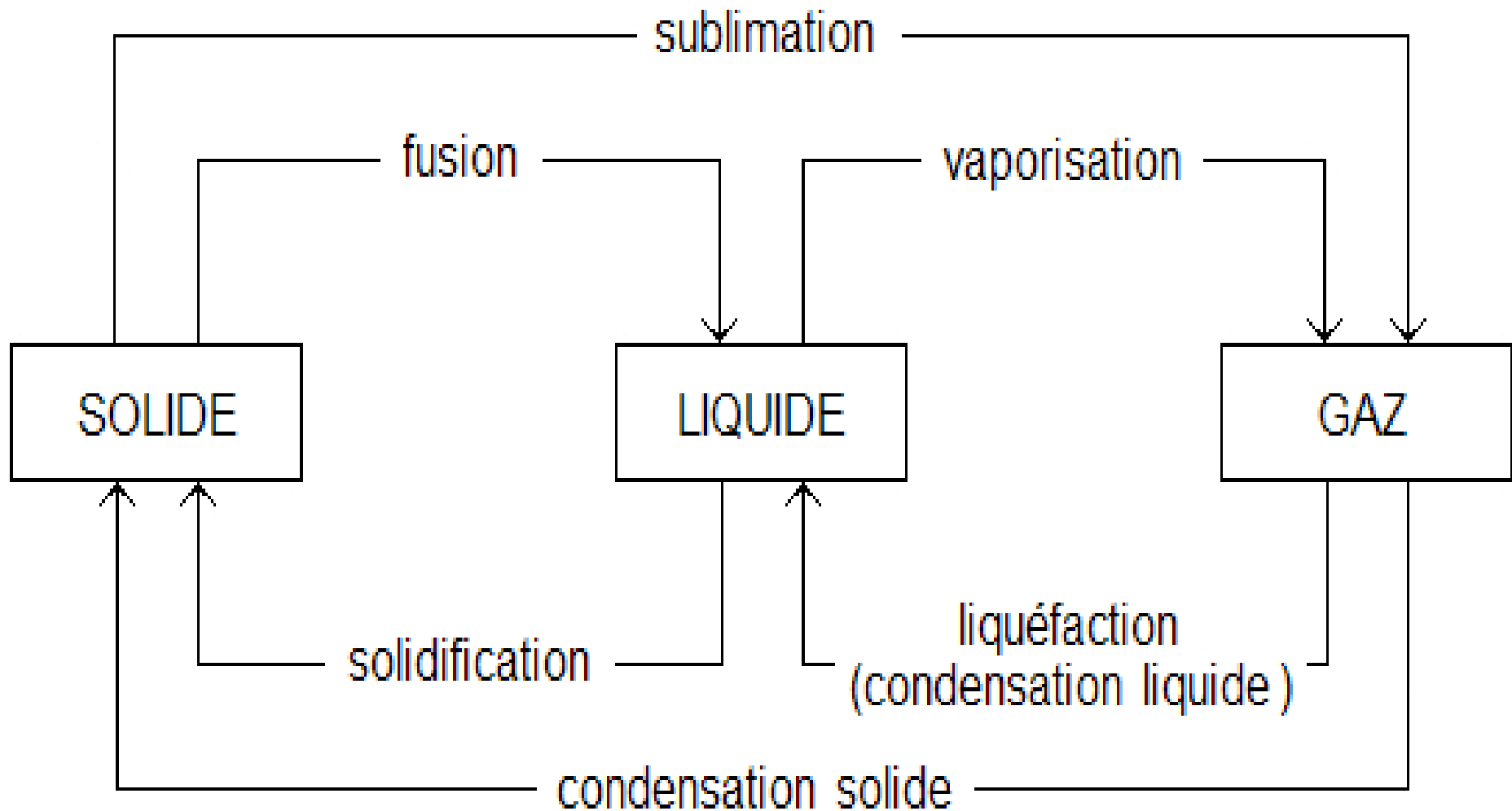
C : point critique : coexistence des phases liquide - gaz

Classification classique : Solide $\leftrightarrow$ liquide $\leftrightarrow$ gaz

Nouvelle Classification : matière condensée $\leftrightarrow$ matière diluée

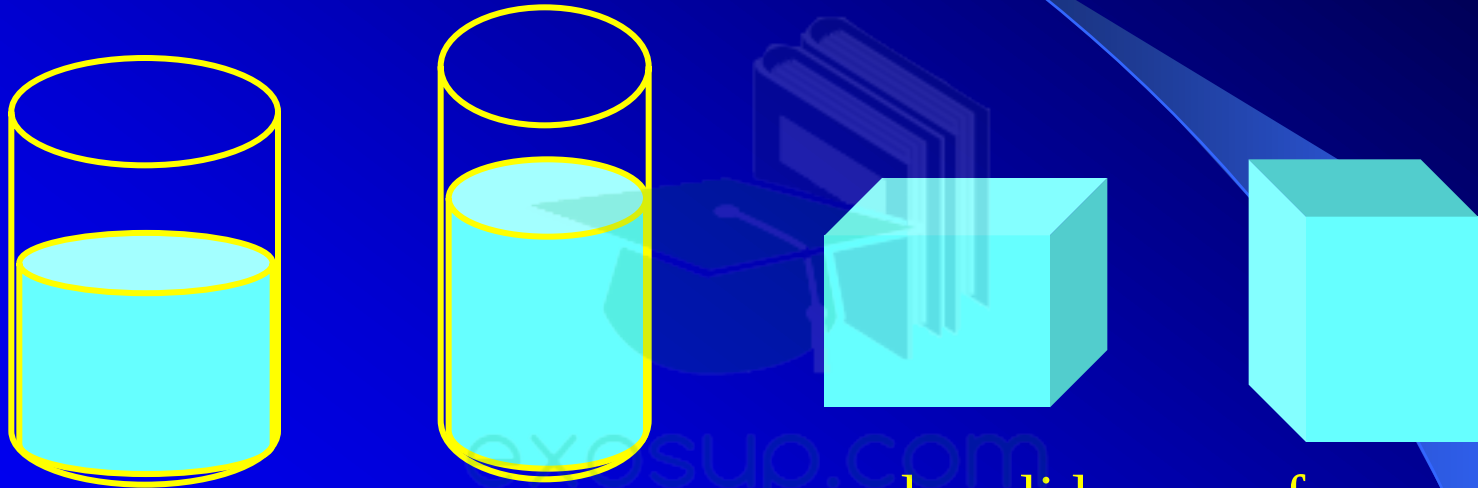
solide, liquide $\leftrightarrow$ vapeur, gaz, plasmas

Changements d'états physiques de la matière



SOLIDES ET LIQUIDES

Approche classique



le liquide prend la forme
la forme du
récipient qui le contient

le solide a une forme constante

Approche moderne: il y a des solides très
mous et des liquides très visqueux

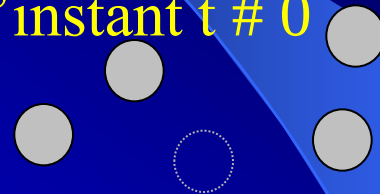
Définition mathématique de la différence entre l'état solide et l'état liquide

Position du noyau d'un atome donné d'un solide à l'instant $t=0$



$$\vec{R}(t=0) = \vec{R}(0)$$

Position du noyau d'un atome donné d'un solide à l'instant $t \neq 0$



L'état solide

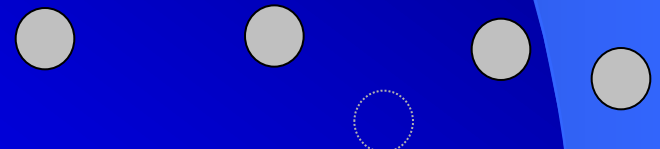
$$\vec{R}(t) - \vec{R}(0) \text{ fini}$$

Position du noyau d'un atome donné d'un solide à l'instant $t=0$



$$\vec{R}(t=0) = \vec{R}(0)$$

Position du noyau d'un atome donné d'un solide à l'instant $t \neq 0$



L'état liquide

$$\vec{R}(t) - \vec{R}(0) \rightarrow \infty$$

Solides

- Un solide est un état de la matière dans lequel il n'y a pas de liberté de mouvement entre les atomes, ou les molécules, qui la constitue.
- Le solide présente certaines propriétés :
 - * Il possède une forme propre
 - * Il a un volume propre

Microscopiquement, Il existe deux grands types d'organisation pour un solide :

- * Etat amorphe, dans lequel les atomes ne sont pas rangés régulièrement
- * Etat cristal, où, au contraire, les atomes sont disposés de façon ordonnée et régulière.

Amorphe



cristal



Cristaux

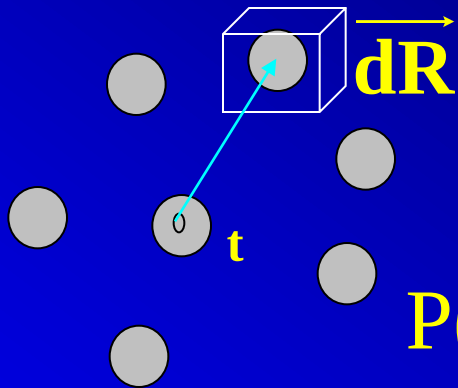
- Les cristaux sont des solides qui présentent certaines propriétés remarquables liées à leur invariance par une ou un groupe de transformations spatiales :
 - Translation
 - Rotation
 - Symétrie par rapport à un point
 - Symétrie par rapport à une droite
 - Symétrie par rapport à un plan



Amorphes

- Les amorphes sont des solides qui ne présentent pas de propriétés remarquables liées à leur invariance par les transformations spatiales que présentent les cristaux (Translation, Symétrie par rapport à un point,...):





La probabilité pour qu'un autre atome soit dans le volume autour de dR au même temps t est $P(R)dR$

$P(R)$ est appelée la fonction de corrélation

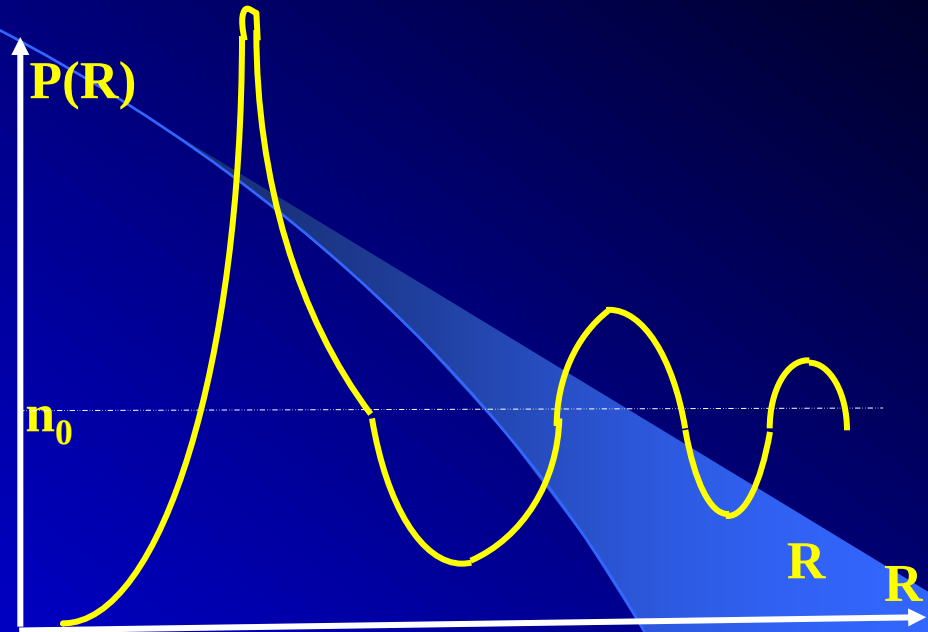
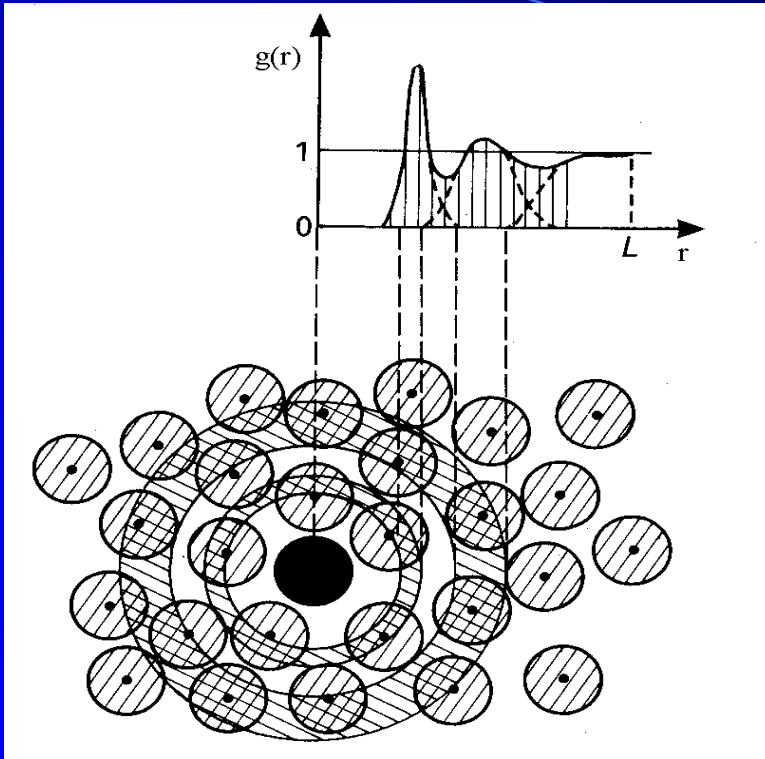
Dans un solide cristallin, on a :

$$P(\vec{R}) = \sum_i f(\vec{R} - \vec{R}_i)$$

- R_i sont les nœuds du réseau cristallin
- $f(R_i)$ est une fonction centrée sur l'origine, décroissante avec R

Pour un solide classique en équilibre et à température nulle $T=0$, la fonction $f(R)$ devient la fonction de Dirac $\delta(R)$.

Dans un solide non cristallin ou amorphe, on a :



- ❖ La fonction $P(R)$ ne dépend que du module de R
- ❖ L'amplitude des pics dépend du système et de la température
- ❖ La position des premiers pics correspond approximativement aux distances entre premiers, seconds voisins dans le cristal

❖ La fonction tend pour $R \rightarrow \infty$ vers la densité n_0 d'atomes par unité de volume, ce qui montre la non existence d'ordre à grande distance

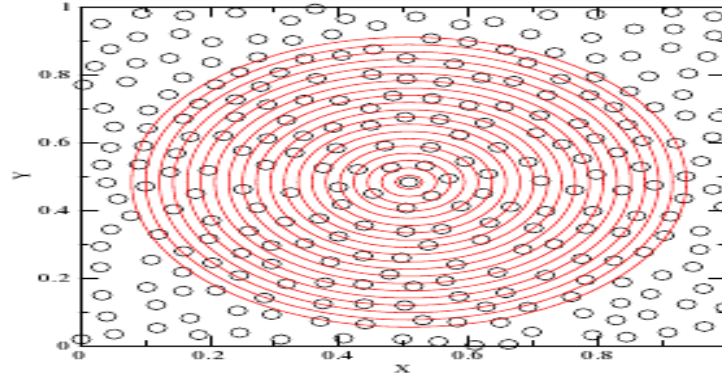


FIG. 4.1 – Principe du calcul de la fonction de distribution de paires : à partir d'une particule, on détermine le nombre de paires situées des les couronnes successives construites à partir de la discrétisation donnée par l'équation (4.15).

Pour un système homogène uniforme et isotrope, la fonction de distribution radiale ne dépend que de la distance relative $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ et après intégration sur le volume, on obtient

$$\rho g(|\mathbf{r}|) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_j) \right\rangle. \quad (4.14)$$

Dans une simulation avec des conditions aux limites périodiques (avec une symétrie cubique), on ne peut pas connaître la structure du système au delà d'une distance égale à $L/2$ (pour une boîte à symétrie cubique), car le système est périodique dans chaque direction principale de la boîte. Le calcul de la fonction de distribution radiale nécessite une discrétisation de l'espace. Pratiquement, on crée un histogramme basé sur des couronnes sphériques de pas Δr , on intègre l'équation (4.14) sur la couronne repéré par un indice j d'épaisseur Δr en utilisant la formule approchée suivante :

$$\rho g(\Delta r(j + 0.5)) = \frac{1}{N(V_{j+1} - V_j)} 2N_p(r), \quad (4.15)$$

où $N_p(r)$ est le nombre de paires distinctes dont la distance entre centres de particules est comprise entre $j\Delta r$ et $(j+1)\Delta r$ et où $V_j = \frac{4\pi}{3}((j+1)\Delta r)^3$.

Etats mésomorphes

Transitions classiques entre états de la matière

Solide $\leftrightarrow$ Liquide $\leftrightarrow$ Gaz

Exemple : l'eau H_2O

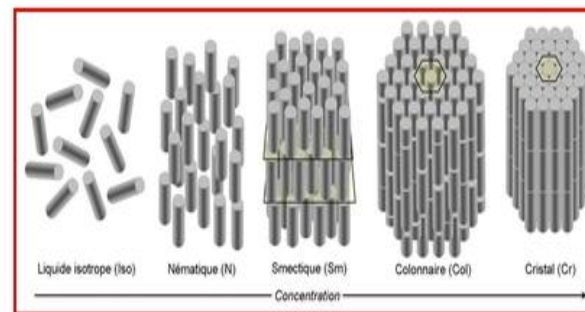
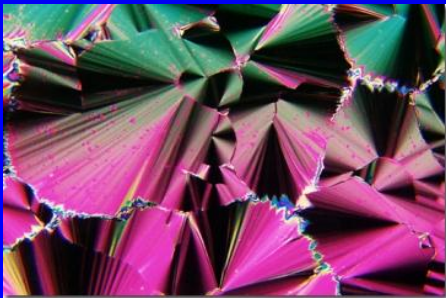
Glace $\leftrightarrow$ eau à boire $\leftrightarrow$ vapeur d'eau



Transitions non classiques entre états de la matière

Exemple : TBBA

Liquide $\leftrightarrow$ nématique $\leftrightarrow$ smectique $\leftrightarrow$ hexatique $\leftrightarrow$ solide



CARACTERISTIQUES D'UN SOLIDE OU D'UN LIQUIDE

caractériser un solide

structure

un cristal

solide non cristallin

transformations de symétrie
(translation, rotation,...)

symétrie locale exacte ou
approchée

un ordre à grande distance

un ordre à courte distance

Nécessité d'introduire une autre propriété pour définir un solide

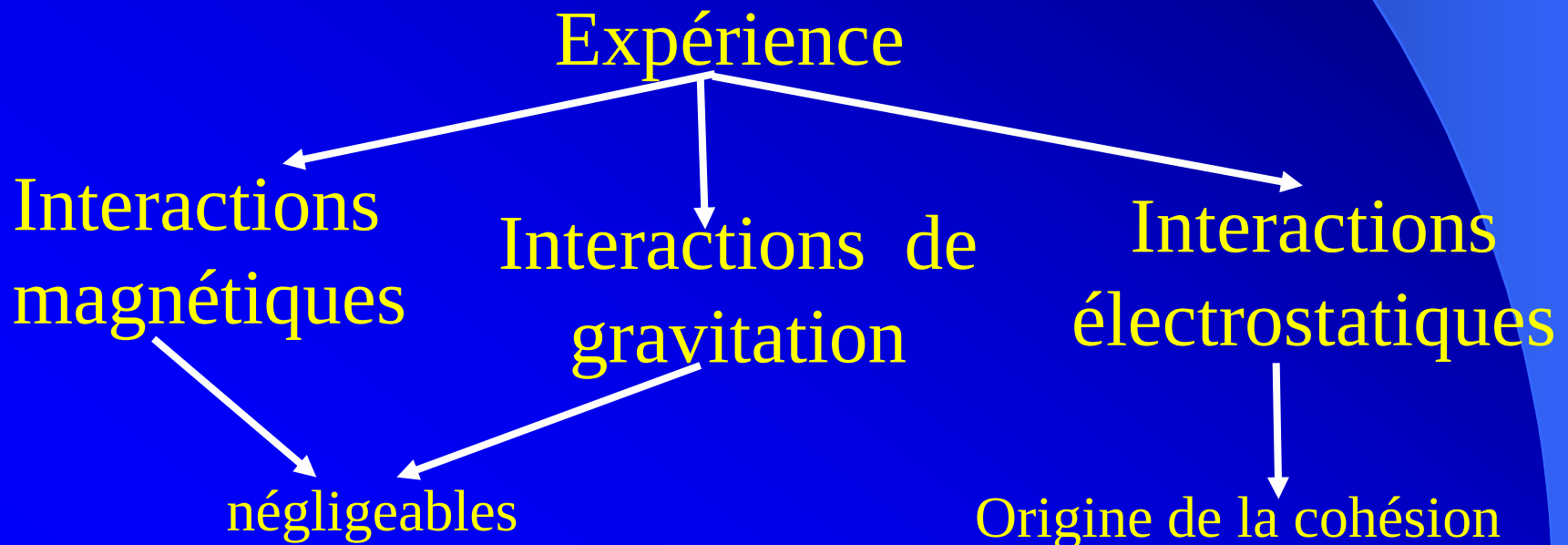
l'énergie de cohésion

Énergie de cohésion

- C'est l'énergie (par atome ou molécule) à fournir pour séparer les atomes ou molécules du cristal et les éloigner l'un de l'autre.
- Un état solide ou liquide stable est définie par une énergie de cohésion minimale.
- C'est cette énergie qui définit la coordinence c'est-à-dire le nombre de premiers voisins mais aussi le volume atomique ou plus précisément les paramètres cristallins dans le cas d'un cristal.
- La variation de cette énergie de cohésion au voisinage de la position d'équilibre donne les propriétés mécaniques du solide (élasticité, compressibilité, plasticité...).

Origine de l'énergie de cohésion dans un matériau

- Interactions électrostatiques
- Interactions magnétiques
- Interactions de gravitation



Interactions électrostatiques

- Interactions entre noyaux des atomes du solide
- Interactions entre électrons des atomes du solide
- Interactions entre noyaux des atomes et les électrons



Énergie coulombienne

Positive et répulsive pour les noyaux entre eux

Positive et répulsive pour les électrons entre eux

Négative et attractive entre noyaux et électrons

Comment minimiser l'énergie totale du système noyaux- électrons

- Séparer les ions (+) de manière à minimiser la répulsion entre ions
- Séparer les électrons (-) de valence de manière à minimiser la répulsion entre les électrons
- Distribuer les électrons (-) près des ions (+) pour rendre importante l'attraction coulombienne
- Enfin ne pas trop augmenter **l'énergie cinétique** notamment celle des électrons

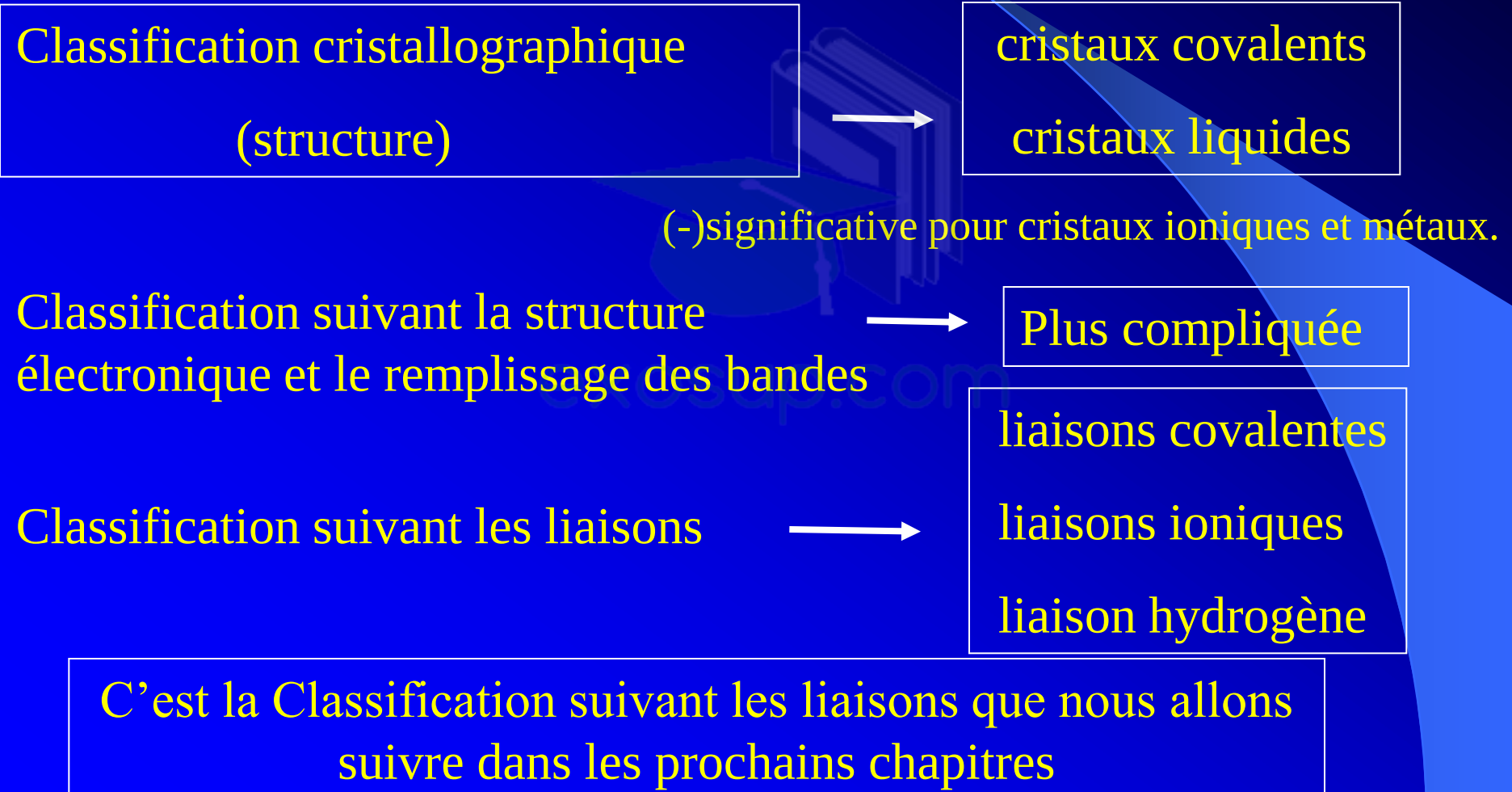
Système trouve donc la structure atomique et électronique qui minimise son énergie totale $E = \text{énergie cinétique} + \text{énergie potentielle}$

Les énergies de cohésion varient beaucoup d'une substance à une autre

- Énergie de cohésion est très faible pour le gaz rare du néon et elle est de l'ordre de 0.02eV
- Elle est très importante pour un métal de transition comme le tungstène et elle est de l'ordre de 8.7eV
- Elle détermine, à température nulle, l'état d'équilibre stable dans l'étude classique des matériaux mais elle détermine l'état fondamental dans l'étude quantique des matériaux

CLASSIFICATION DES SOLIDES

Classification suivant les propriétés



CONCLUSION

Classification classique : Solide $\leftrightarrow$ liquide $\leftrightarrow$ gaz

Nouvelle Classification : matière condensée $\leftrightarrow$ matière diluée

solides et liquides $\leftrightarrow$ vapeur, gaz, plasmas

solides et liquides



forte densité, Fortes interactions
entre atomes ou ions

Différence dans la dynamique des atomes

solides

liquides

cristaux

amorphes

ordre à longue
distance

ordre à
courte distance

ordre à
courte distance

changement de phases $\rightarrow$ changement de symétrie

symétrie est plus basse dans la phase de basse température : symétrie brisée

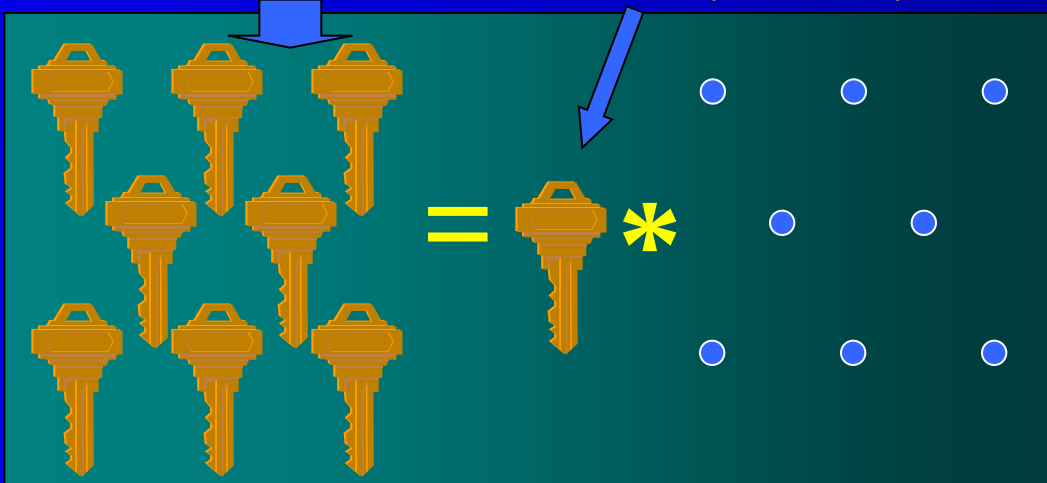
Chapitre II

Structure des cristaux parfaits

RESEAUX PERIODIQUES D'ATOMES

crystal $\rightarrow$ répétition régulière dans tout l'espace d'unités structurales identiques (atome, groupement d'atomes, molécule)

Un cristal est un motif quelconque associé à un réseau

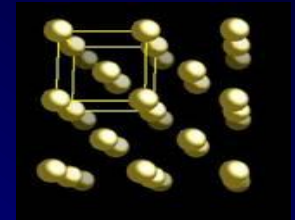


Réseau + motif = structure cristalline

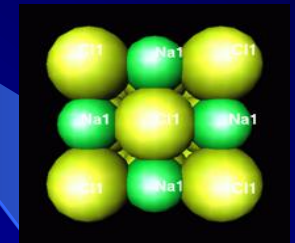
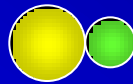
Motif

Cristal

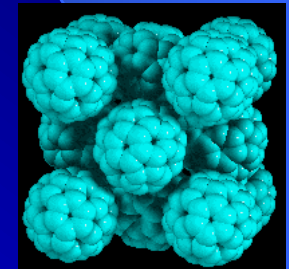
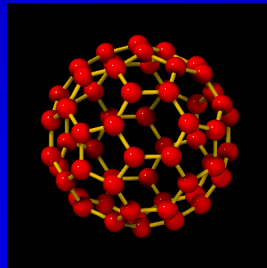
Atome Na



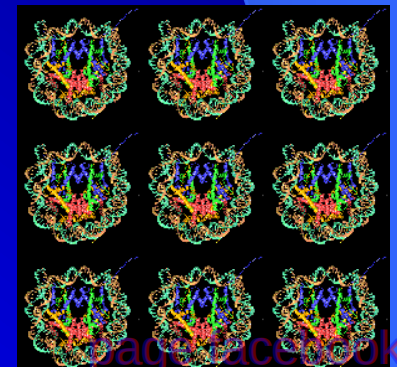
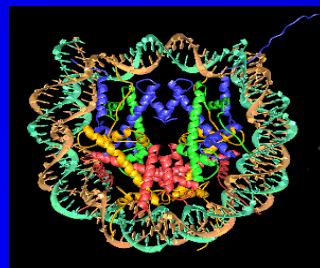
Groupement
d'atomes NaCl



Molécule C_{60}



Macromolécule
Nucléosome



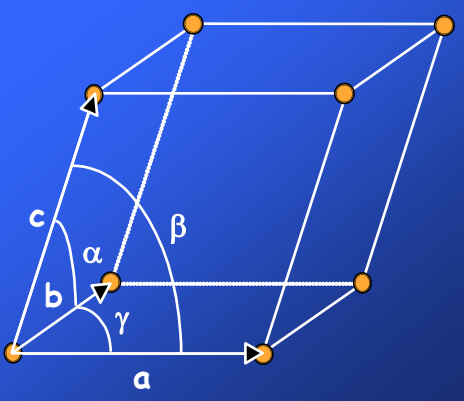
vecteurs de translation et réseau

Réseau :

Ensemble de points (nœuds) de positions :

$$\vec{r} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}$$

$(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ (vecteurs de base, (n_1, n_2, n_3) entiers



$$\widehat{(\vec{a}, \vec{b})} = \gamma \quad \widehat{(\vec{c}, \vec{b})} = \alpha \quad \widehat{(\vec{c}, \vec{a})} = \beta$$

un couple quelconque de points $(\vec{r}, \vec{r}')$ autour desquels l'arrangement est identique satisfait :

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}$$

Et le vecteur $\vec{T} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}$

est appelé vecteur translation

opérations de symétrie

Définir une structure cristalline → répondre aux questions suivantes:

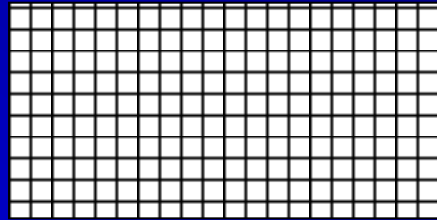
- ❖ Quel le réseau ?
- ❖ Quels sont les trois vecteurs $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ qu'on doit utiliser pour décrire le réseau (Le choix n'est pas unique) ?
- ❖ Quel est le motif d'atomes ?
- ❖ Quelles sont les opérations de symétrie qui laissent la structure cristalline invariante ?

Opérations de symétrie

- Translations
- Rotations
- Symétries par rapport à un point
- Symétries par rapport à un axe
- Symétries par rapport à un plan

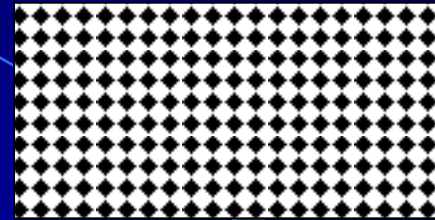
L'ensemble des ces opérations est appelé transformations ponctuelles

Motif et structure cristalline

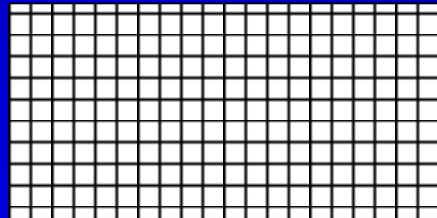


Réseau géométrique

◆
Motif



cristal

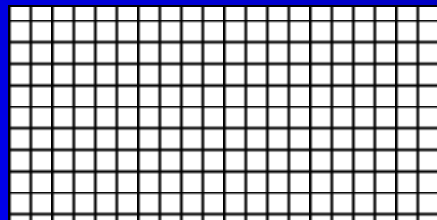


Réseau géométrique

■
Motif

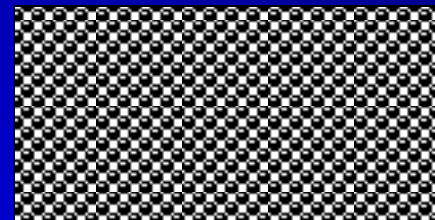


cristal

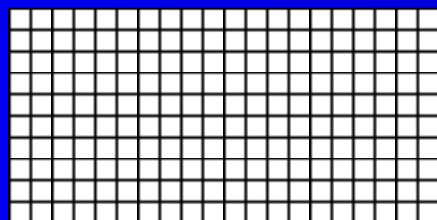


Réseau géométrique

●
Motif

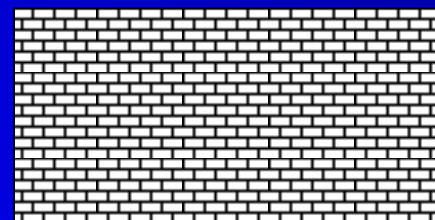


cristal



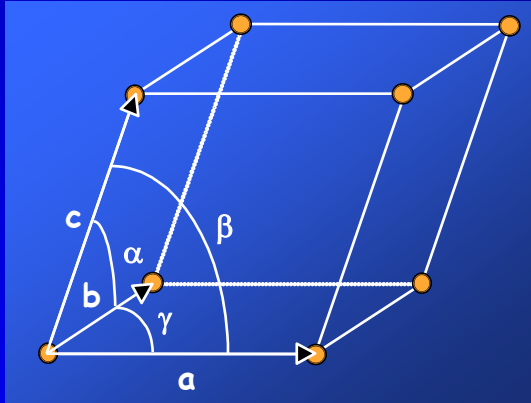
Réseau géométrique

▬
Motif



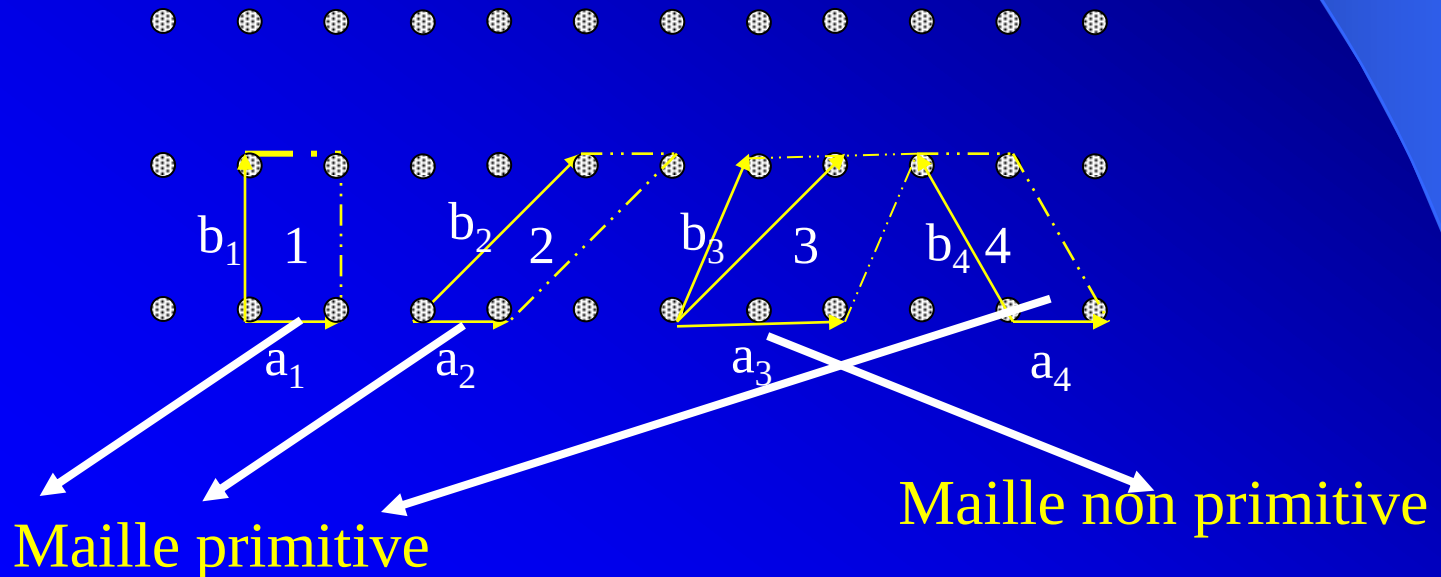
cristal

Maille primitive d'un réseau

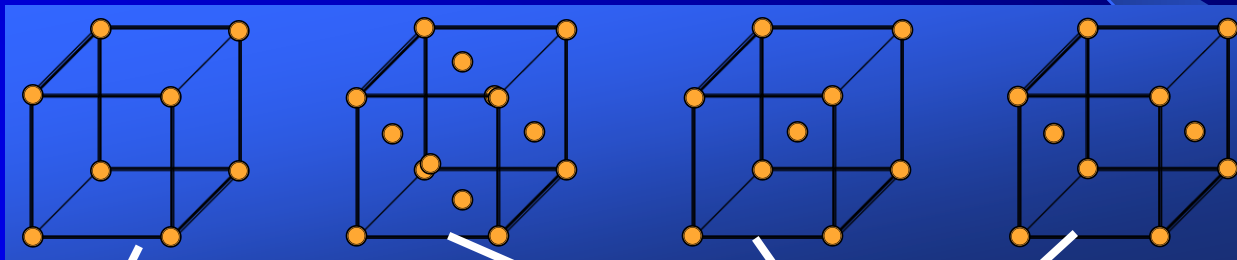
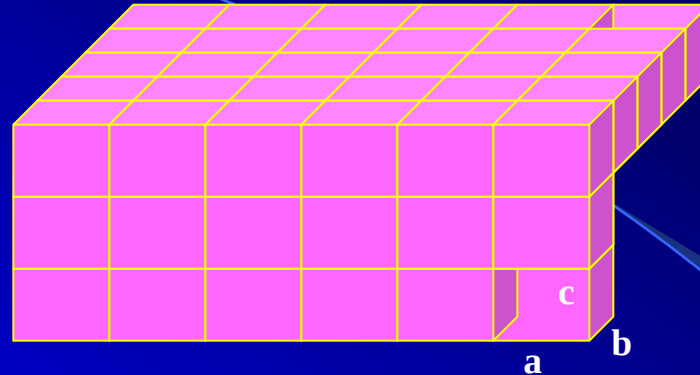


On appelle maille primitive ou maille élémentaire le parallélépipède formé par les trois vecteurs de base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ et qui ne contient qu'un seul nœud.

Maille primitive d'un réseau à deux dimensions



Maille primitive d'un réseau à trois dimensions



P : C. simple

F : C. Faces centrées

I : C. centré

A, B, C : Face centrée

Maille primitive

Maille non primitive

Le volume V_c d'une maille primitive est défini par les trois vecteurs primitifs $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$

$$V_c = \|(\vec{a} \wedge \vec{b}) \bullet \vec{c}\| = \|(\vec{b} \wedge \vec{c}) \bullet \vec{a}\| = \|(\vec{c} \wedge \vec{a}) \bullet \vec{b}\|$$

TYPES DE RESEAUX FONDAMENTAUX

Opération de rotation

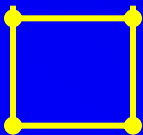
rotation autour d'un axe passant par un nœud du réseau → rotation d'ordre n = rotation d'un angle $\frac{2k\pi}{n}$ ou k est un nombre entier

On a donc des axes de rotation : $2k\pi$ ($n=1$), $\frac{2k\pi}{2}$ ($n=2$), $\frac{2k\pi}{3}$ ($n=3$), $\frac{2k\pi}{4}$ ($n=4$), $\frac{2k\pi}{6}$ ($n=6$)

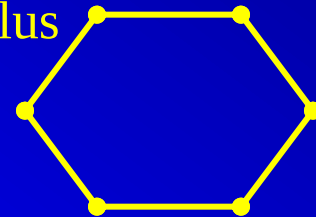
Pour simplifier: on appelle ces axes de rotation par : 1, 2, 3, 4, 6.

Seules les rotations d'ordre 1, 2, 3, 4, 6 sont compatibles avec la périodicité

rotation de types $\frac{2k\pi}{5}$ et $\frac{2k\pi}{7}$ ou 5 et 7 sont exclus



Axe de symétrie d'ordre 4

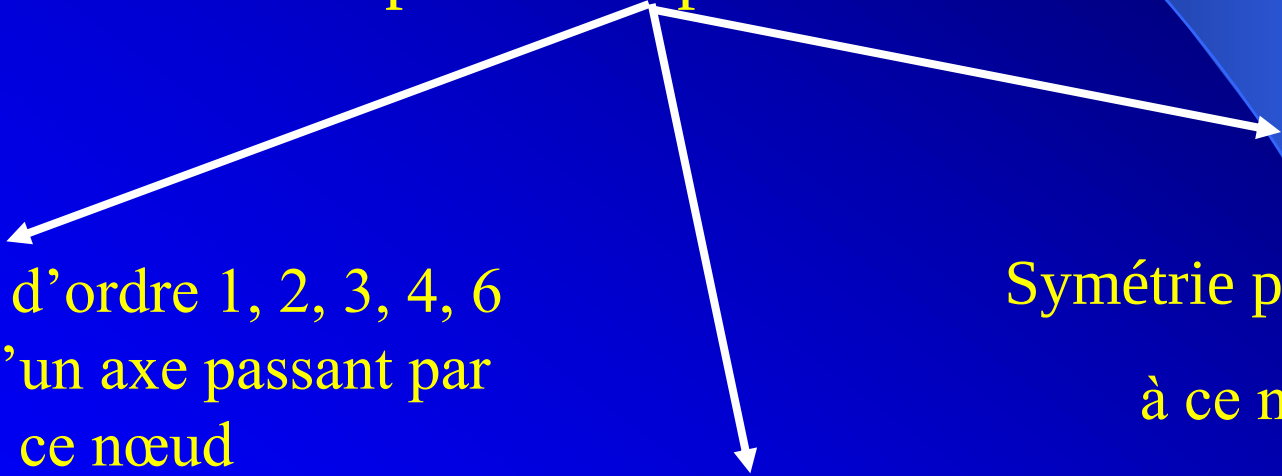


Axe de symétrie d'ordre 6

Groupe ponctuel

On appelle **groupe ponctuel** l'ensemble des opérations de symétrie qui laissent le réseau invariant lorsqu'on les applique autour d'un nœud du réseau

opérations possibles



```
graph TD; A[opérations possibles] --> B[Rotations d'ordre 1, 2, 3, 4, 6  
autours d'un axe passant par  
ce nœud]; A --> C[Symétries par rapport  
à un plan passant par  
ce nœud]; A --> D[Symétrie par rapport  
à ce nœud  $\vec{r} \rightarrow \vec{r}'$ ];
```

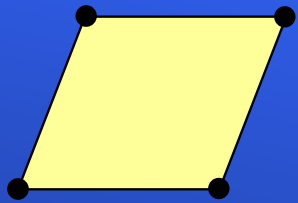
Rotations d'ordre 1, 2, 3, 4, 6
autours d'un axe passant par
ce nœud

Symétries par rapport
à un plan passant par
ce nœud

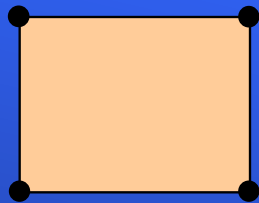
Symétrie par rapport
à ce nœud $\vec{r} \rightarrow \vec{r}'$

Réseaux de Bravais à deux dimensions

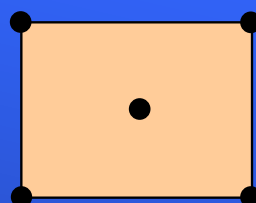
Réseau à deux dimensions est défini par la longueur des vecteurs de translation $\vec{a}$ et $\vec{b}$ et par l'angle $\varphi = (\vec{a}, \vec{b})$



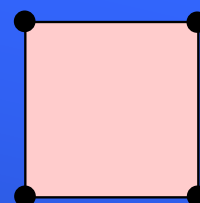
Oblique: p
 $\|\vec{a}\| \neq \|\vec{b}\|; \varphi \neq 90^\circ$



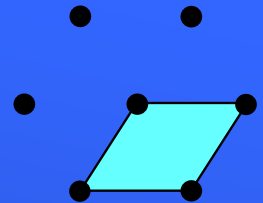
Rectangulaire: p
 $\|\vec{a}\| \neq \|\vec{b}\|; \varphi = 90^\circ$



Rectangulaire: c
 $\|\vec{a}\| \neq \|\vec{b}\|; \varphi = 90^\circ$



Carré : p
 $\|\vec{a}\| = \|\vec{b}\|; \varphi = 90^\circ$



Hexagonal: p
 $\|\vec{a}\| = \|\vec{b}\|; \varphi = 120^\circ$

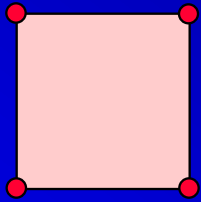
À 2D

- ❖ 4 systèmes
- ❖ 5 modes de réseau

Seuls éléments de symétrie de ce réseau sont les rotations d'angle 2π ou π autour d'un nœud quelconque

Réseaux obliques ne sont général pas invariants par des rotations de $2\pi/3$, $2\pi/4$ ou $2\pi/6$ ou des symétries par rapport à une droite.

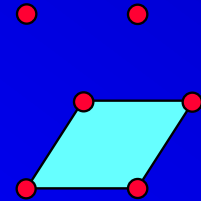
Réseaux de Bravais à deux dimensions et opérations de symétrie



Carré : p

Élément de symétrie est une rotation d'ordre 4 avec $\|\vec{a}\| = \|\vec{b}\|; \varphi = 90^\circ$

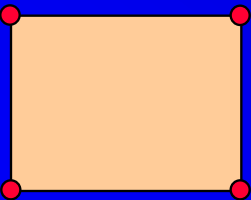
$$\|\vec{a}\| = \|\vec{b}\|; \varphi = 90^\circ$$



Hexagonal: p

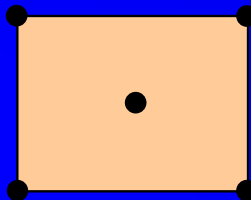
Éléments de symétrie sont une rotation d'ordre 3 et une rotation d'ordre 6 avec $\|\vec{a}\| = \|\vec{b}\|; \varphi = 120^\circ$

$$\|\vec{a}\| = \|\vec{b}\|; \varphi = 120^\circ$$



Rectangulaire: p

$$\|\vec{a}\| \neq \|\vec{b}\|; \varphi = 90^\circ$$

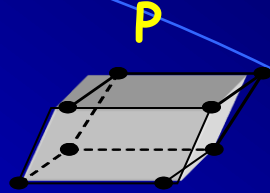


Rectangulaire: c

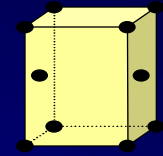
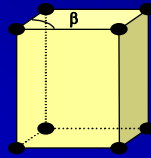
$$\|\vec{a}\| \neq \|\vec{b}\|; \varphi = 90^\circ$$

Réseaux de bravais à trois dimensions

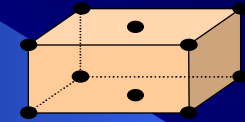
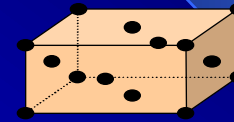
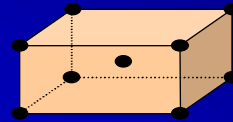
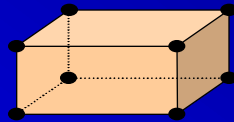
Triclinique $a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma$



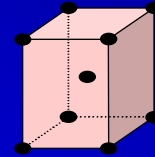
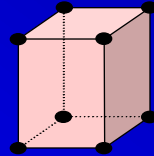
Monoclinique $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta$



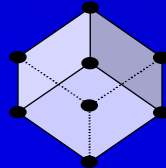
Orthorhombique $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



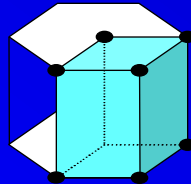
Tétragonal $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



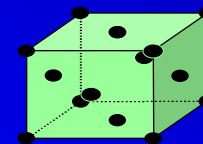
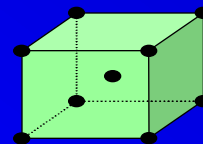
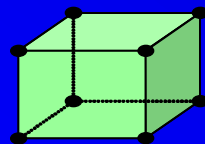
Rhomboédrique $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma$



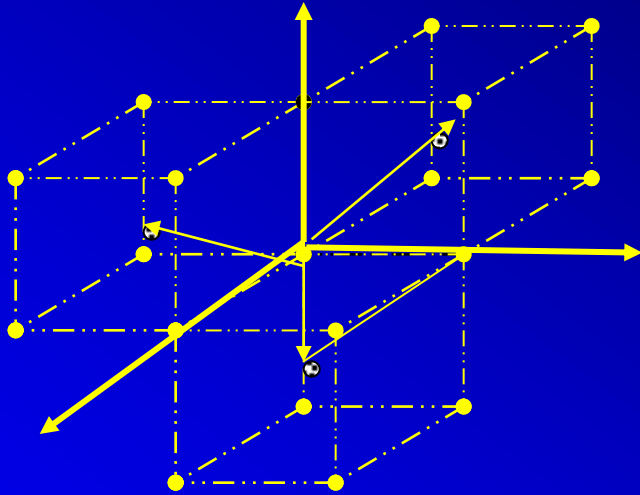
Hexagonal $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$



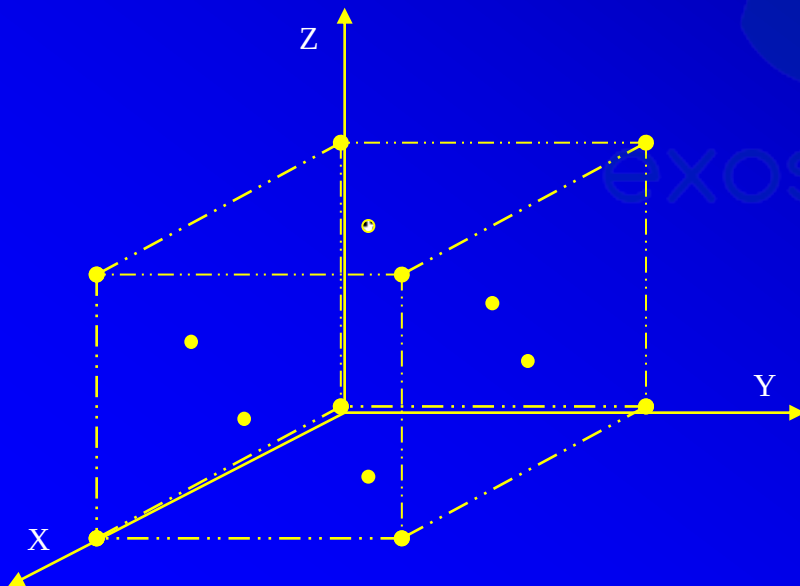
Cubique $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



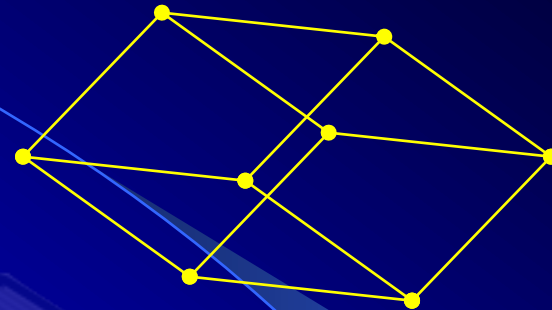
réseaux de Bravais et maille élémentaire



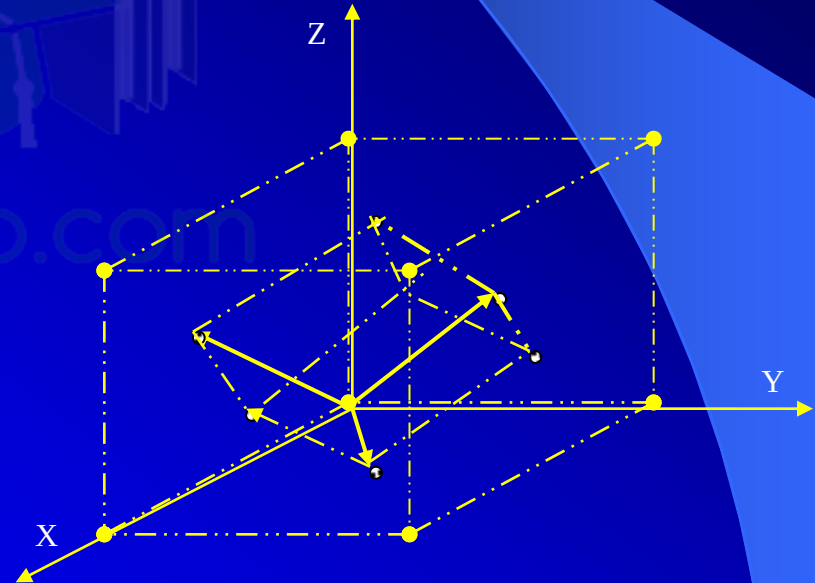
Réseau cubique centré



Réseau cubique à faces centrées



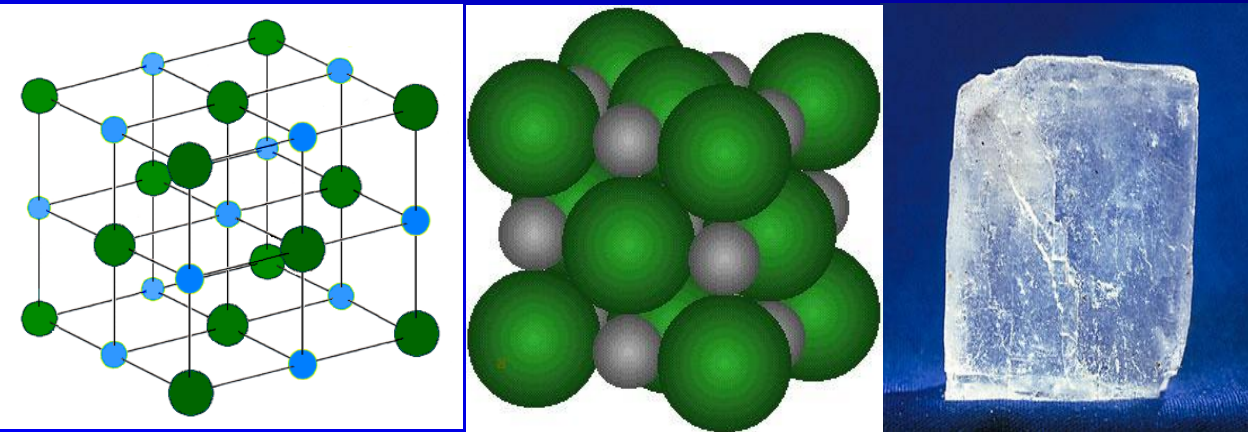
maille élémentaire du cubique centré
= rhomboèdre



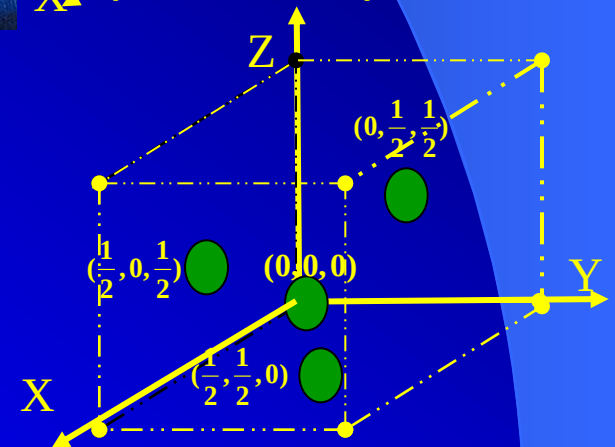
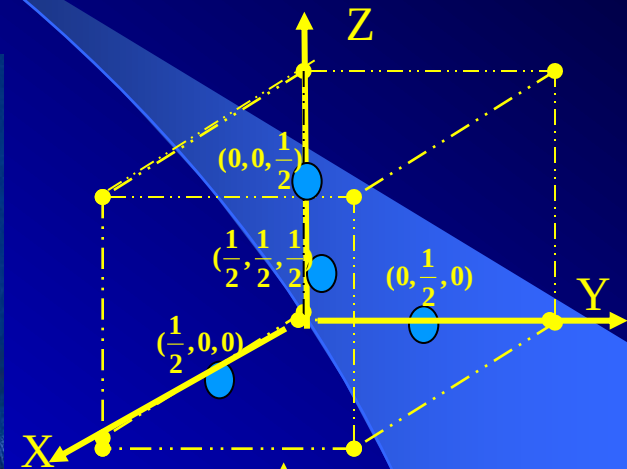
maille élémentaire du cubique à faces
centrées

STRUCTURES CRISTALLINES SIMPLES

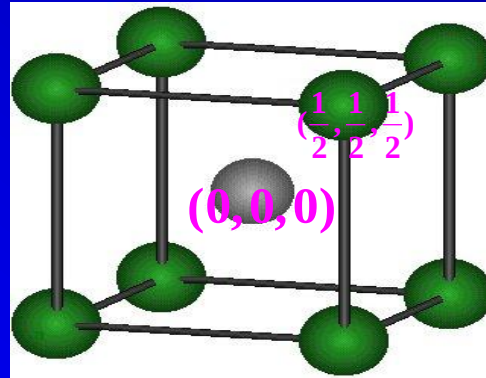
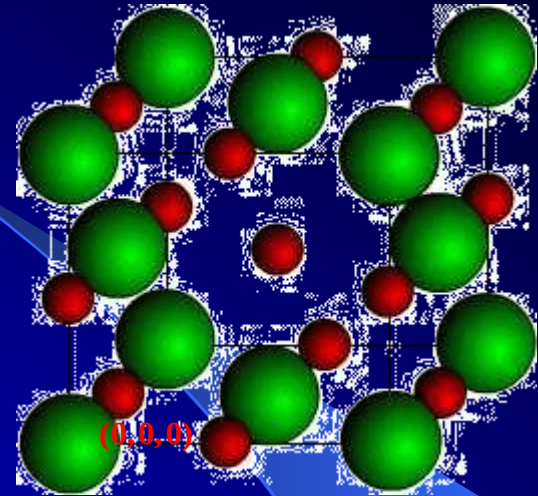
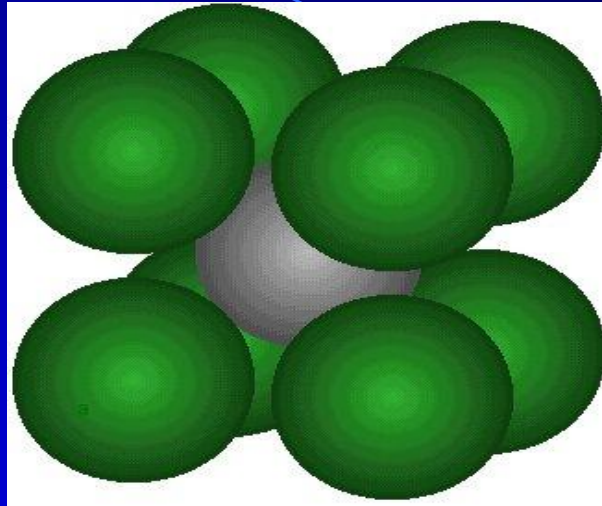
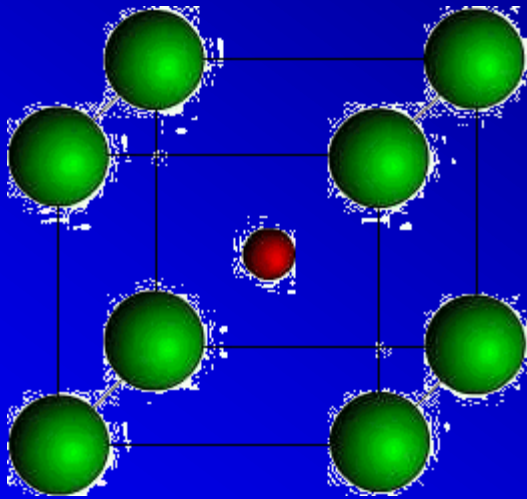
Chlorure de sodium



Réseau de Bravais : Cubique à faces centrés. Le motif est formé d'un atome de Sodium (Na) et d'un atome de chlore (Cl) séparés par une demi diagonale du cube. Chaque atome Na est entouré de 6 atomes de Cl et vis versa.



Chlorure de Césium

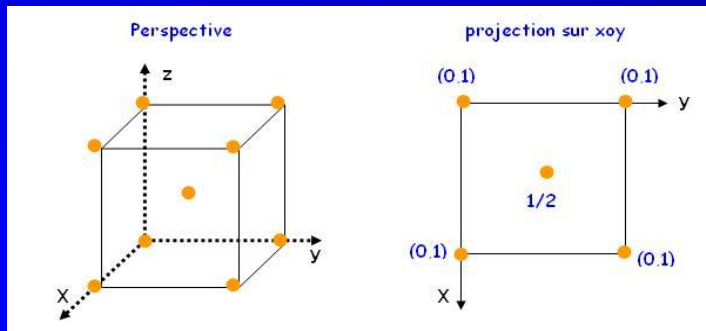


Le réseau de Bravais est un réseau cubique simple et le motif comprend un atome de Cs et un atome de Cl séparés par une demi diagonale du cube. Les coordonnées de Cs sont $(0,0,0)$ et celles de Cl sont $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

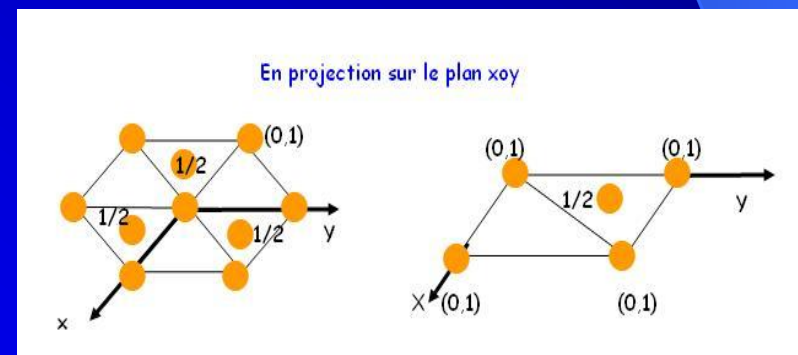
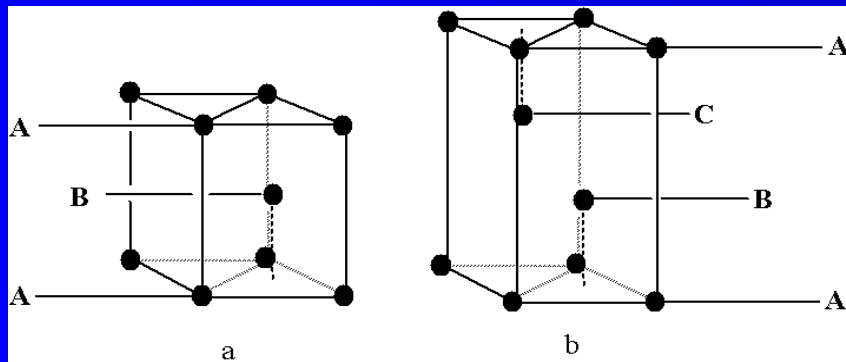
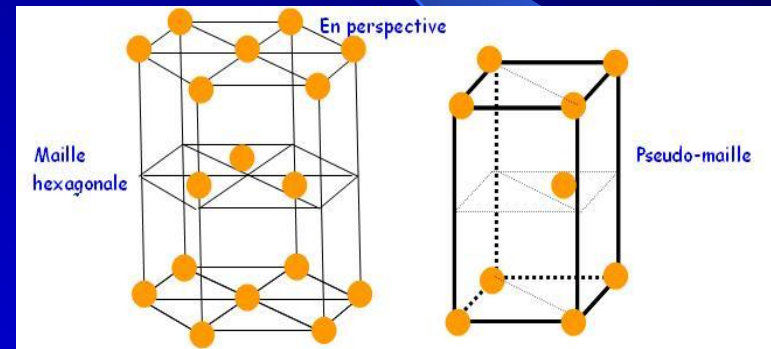
Structures compactes

2 façons différentes d'empiler des sphères identiques en un arrangement régulier de manière à minimiser le volume occupé par ces sphères

cubique à faces centrées (c f c)



hexagonale compacte (h c)



Les deux façons conduisent un taux de remplissage de 0.74

ETUDE DES EMPILEMENTS COMPACTS

Définitions

Coordinance(C) : C'est le nombre de plus proches voisins d'un atome, d'un ion ou d'une molécule

Multiplicité (n ou Z) : La multiplicité d'une maille cristalline représente le nombre de motifs (ou groupements formulaires) appartenant à cette maille.

Compacité (τ) : C'est le rapport du volume occupé par les n particules appartenant à la maille au volume total de la maille

$$\tau = \frac{\text{Volume occupé par les n atomes de la maille}}{\text{Volume de la maille}}$$

Si on assimile les particules à des sphères de même rayon r, la compacité τ peut être calculée par la relation:

$$\tau = \frac{n \frac{4}{3} \pi r^3}{\vec{a} \bullet (\vec{b} \wedge \vec{c})}$$

Masse volumique ρ : c'est le rapport de la masse d'un solide sur son volume. C'est aussi le rapport de la masse d'une maille du solide sur le volume de cette maille

$$\rho = \frac{\text{masse du solide}}{\text{Son volume}} = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{volume de la maille}}$$

$$\rho = \frac{Z M_{\text{motif}}}{N V_{\text{maille}}}$$

$$\text{masse de la maille} = Z \times \text{masse du motif} = Z \times \text{Masse molaire du motif} / N$$

Z = nombre de motifs par maille, M_{motif} = masse molaire du motif,
 N = nombre d'Avogadro, V_{maille} = volume de la maille

Densité d : c'est le rapport d'une certaine masse d'un volume d'un solide sur la masse du même volume d'eau.

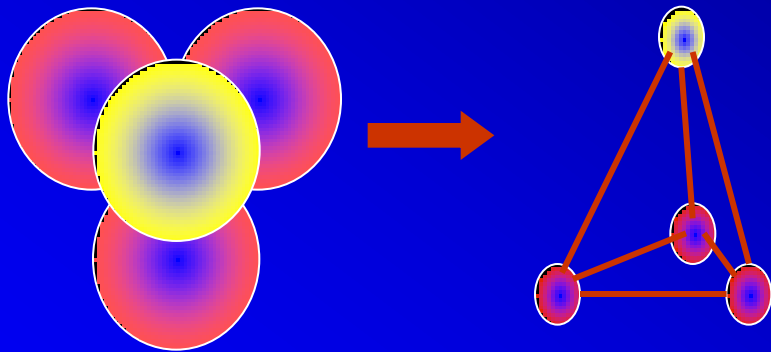
$$d = \frac{\text{masse d'un certain volume du solide}}{\text{masse du même volume d'eau}}$$

Pour les solides: ρ (en g/cm³) ou (en Kg/m³), d (sans unités)

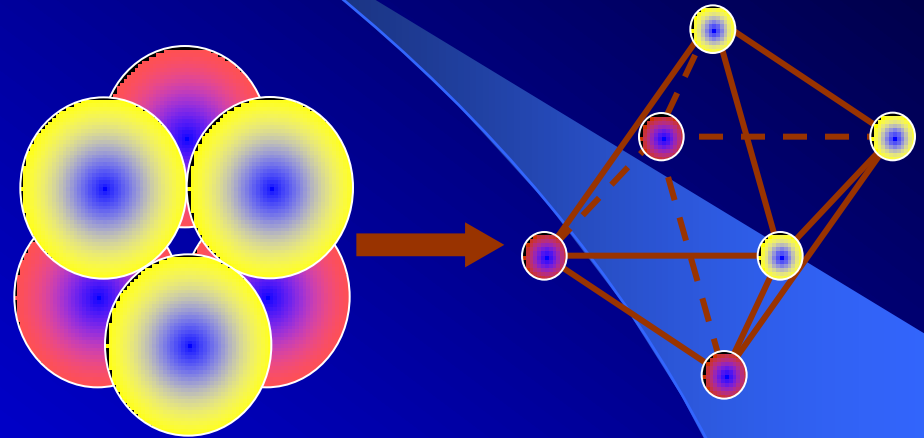
d est une donnée importante dans l'étude des structures cristallines. d est calculée à partir des résultats de l'analyse par diffraction RX. d peut également être mesurée expérimentalement. La comparaison des 2 valeurs permet de confirmer la structure obtenue.

Sites cristallographiques: se sont les sites correspondent à des vides interstitiels entre les atomes. Les plus fréquents sont les sites tétraédriques délimités par 4 atomes et les sites octaédriques délimités par 6 atomes.

Site tétraédrique [4]



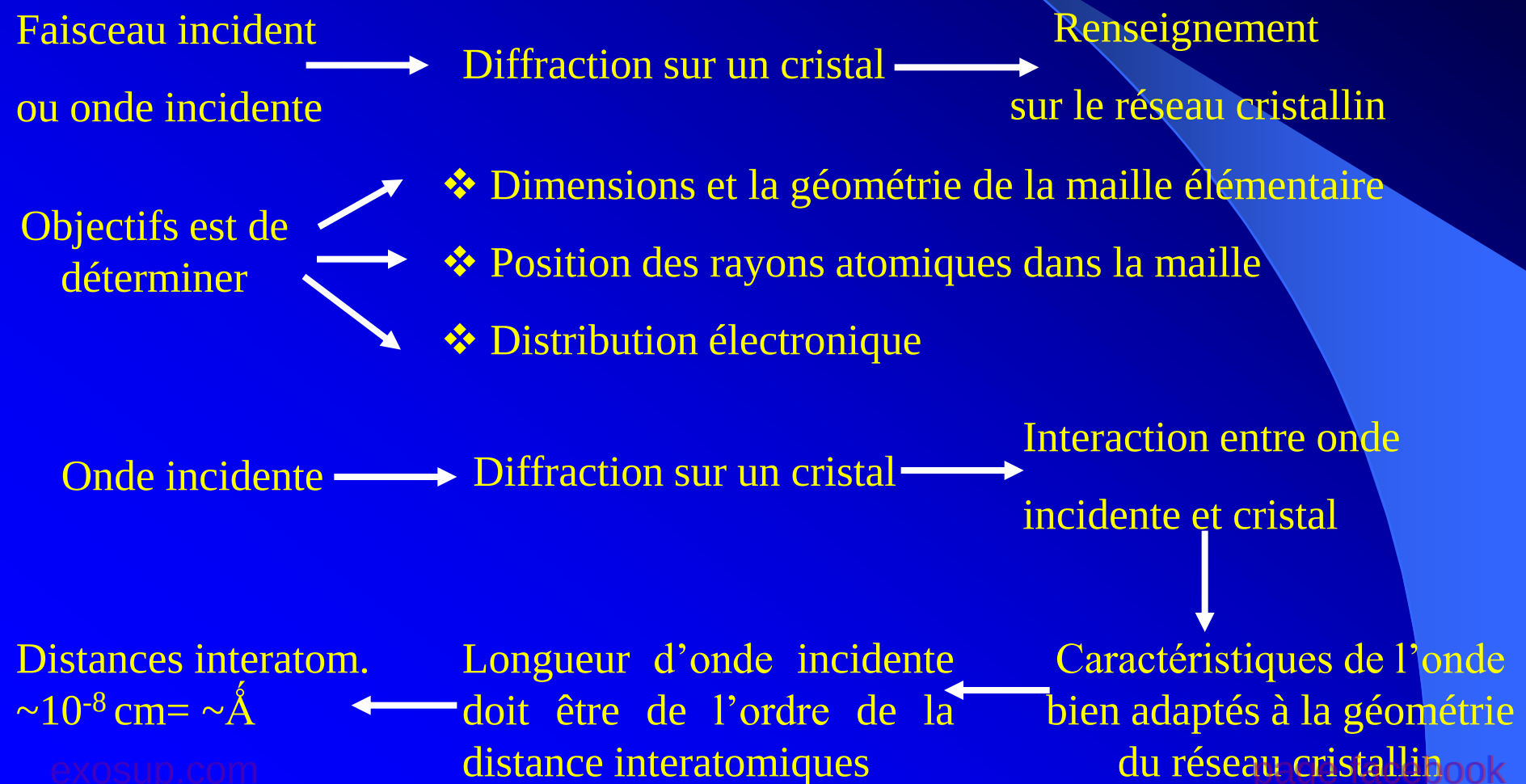
Site octaédriques [6]

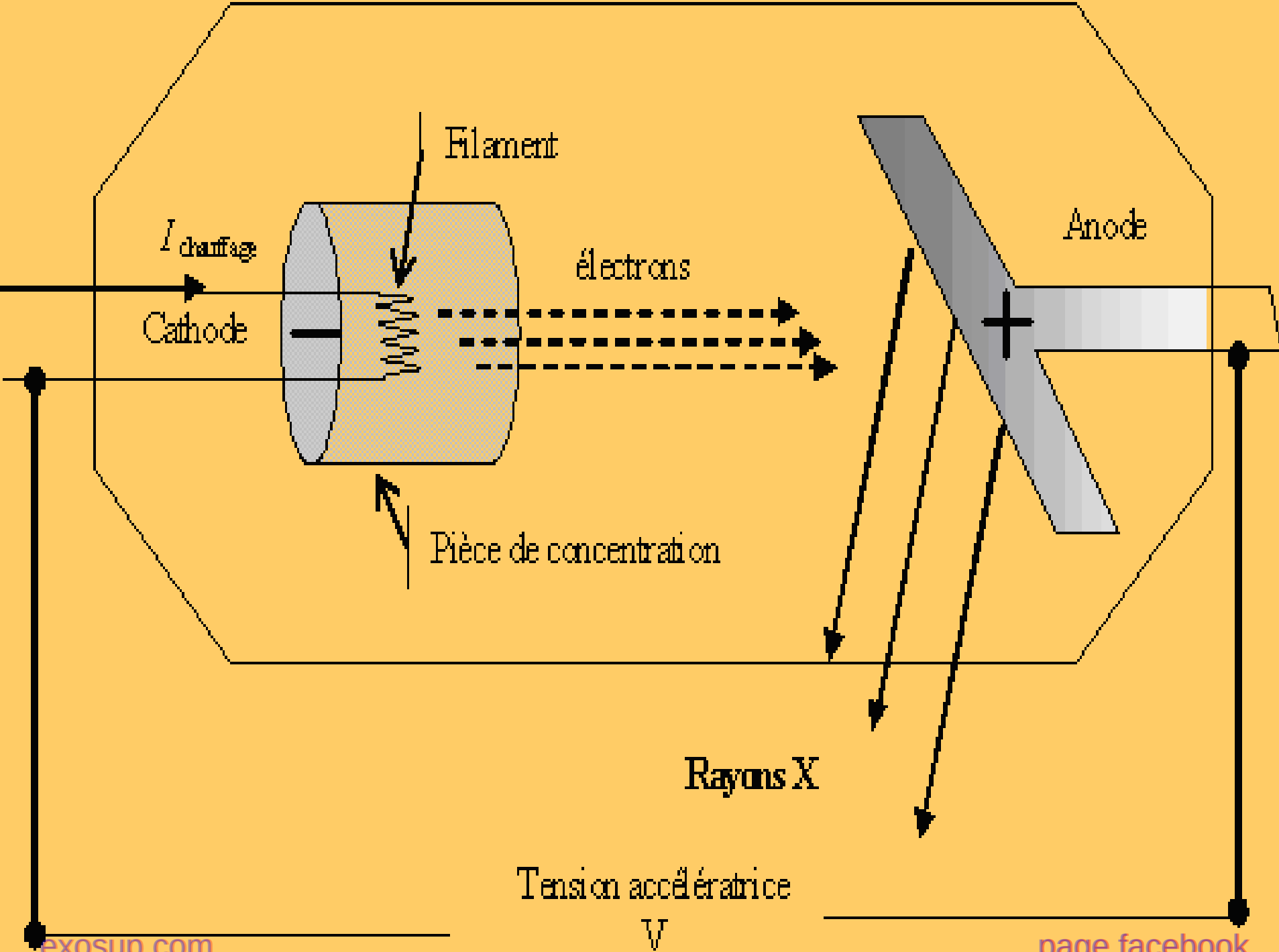


Allotropie : Un corps cristallin peut se présenter sous une, deux ou plusieurs formes correspondant à des arrangements différents des atomes, molécules ou ions dans la maille. Ces différentes formes cristallines sont dites variétés allotropiques. C'est le cas par exemple pour le diamant et le graphite qui sont deux formes ou variétés allotropiques du carbone. Le phénomène d'allotropie correspond à un changement de structure cristalline sous l'effet de la température.

Chapitre III

Diffraction par les cristaux et réseau réciproque





Onde incidente

Rayons X

Neutrons

Électrons

Onde électromagnétique
(photons) issue d'un
générateur de rayons X

Particules neutres ayant une
masse M_n , une vitesse $\vec{v}_n \rightarrow$
quantité de mouvement $\vec{P}_n$

Particules de masse m_e
beaucoup plus petite que M_n

$\lambda \sim 10^{-8} \text{ cm} \rightarrow E \sim 10 \text{ à } 50 \text{ keV}$

$\lambda \sim 10^{-8} \text{ cm} \rightarrow E \sim 0.02 \text{ eV}$

$\lambda \sim 1.23 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \rightarrow E \sim 10 \text{ KeV}$

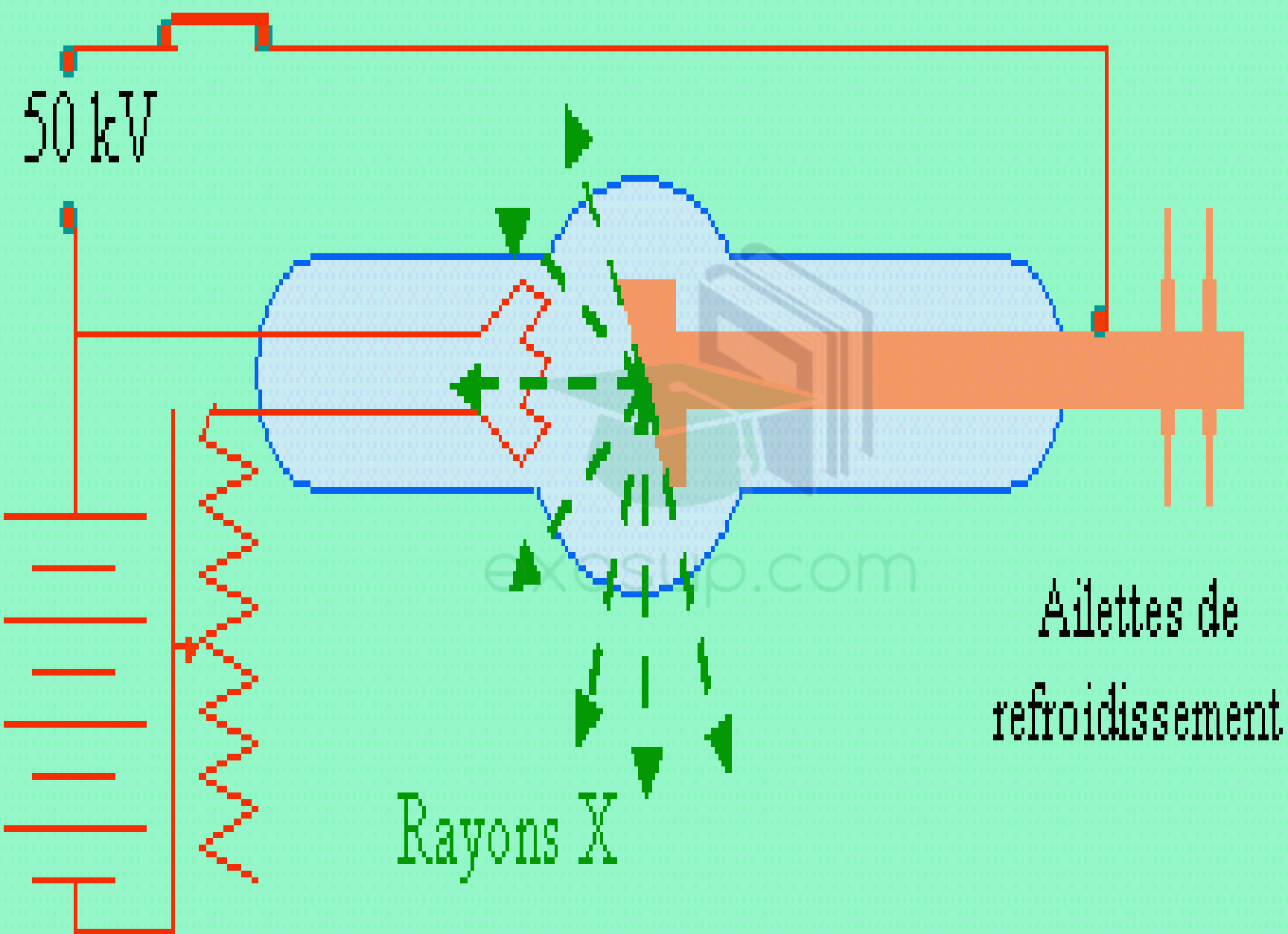
$\lambda \sim 0.025 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \rightarrow E \sim 200 \text{ KeV}$

$\sim K_B T$

Interagissent avec les
électrons du cristal

Interagissent essentiellement
avec les noyaux du cristal
 $\rightarrow$ un moment magnétique
 $\rightarrow$ structures magnétiques

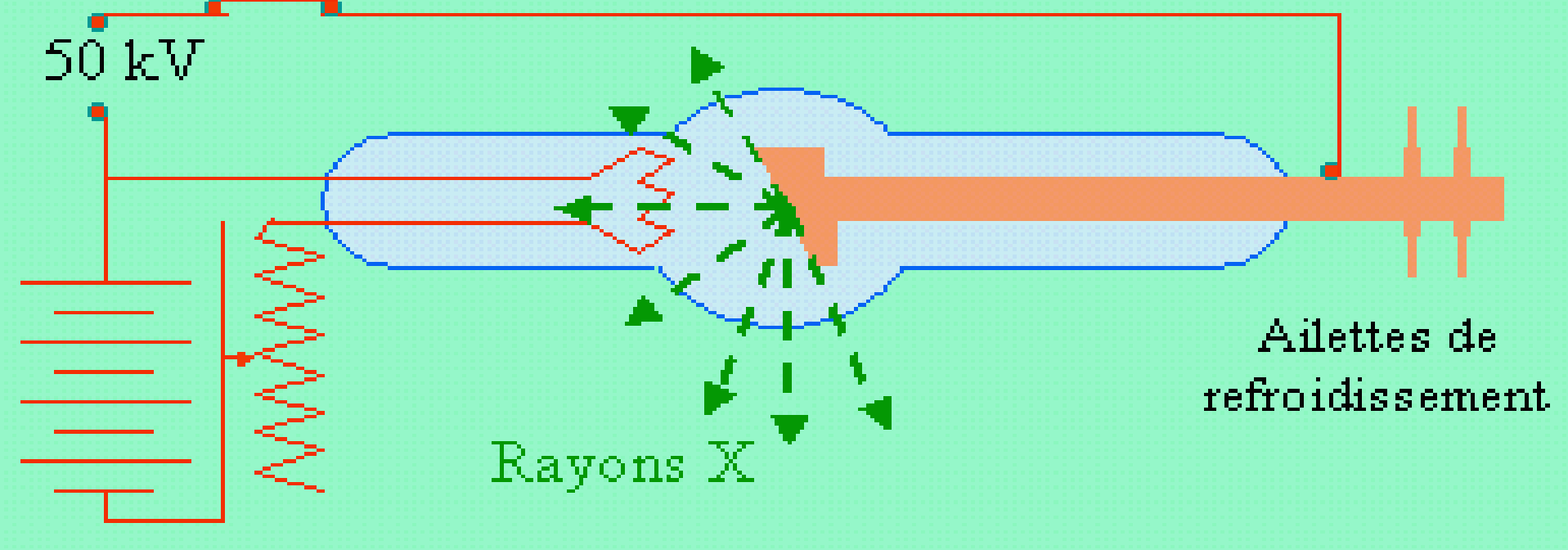
Étude des surfaces, des films
minces, des couches minces



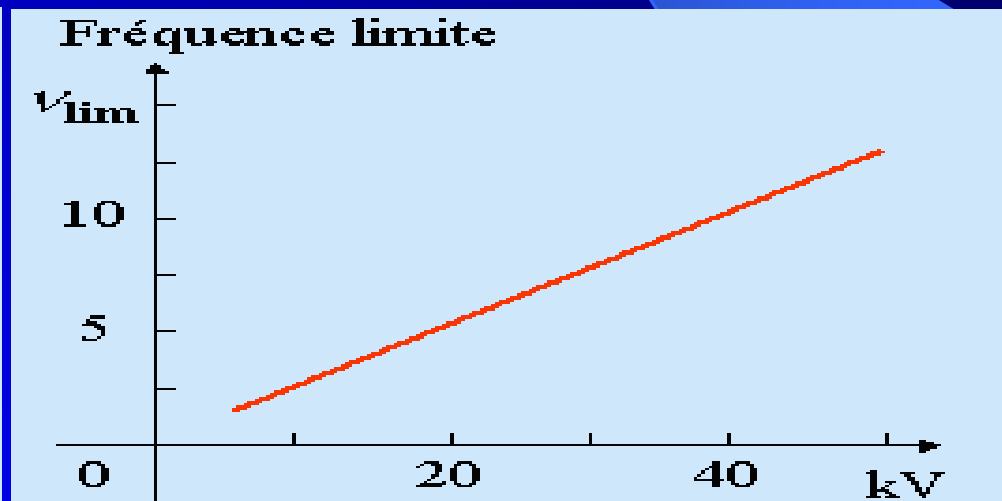
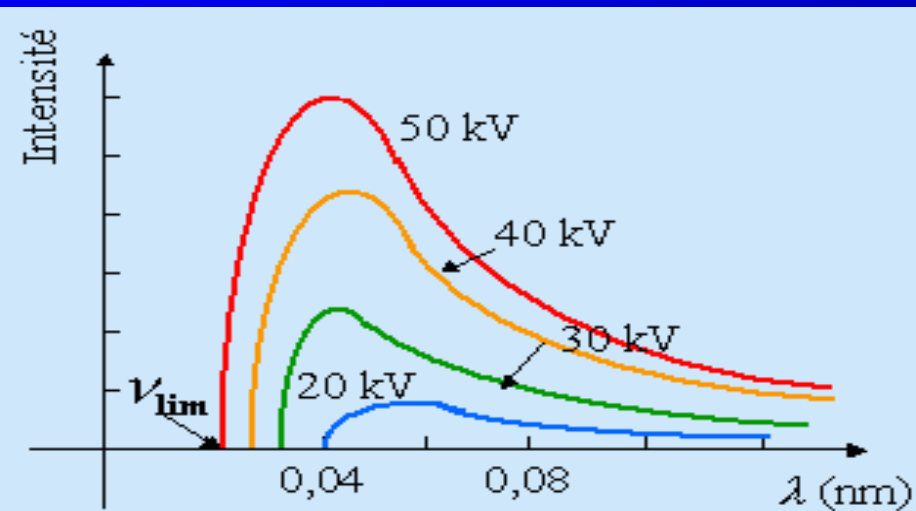
50 kV

Rayons X

Ailettes de
refroidissement



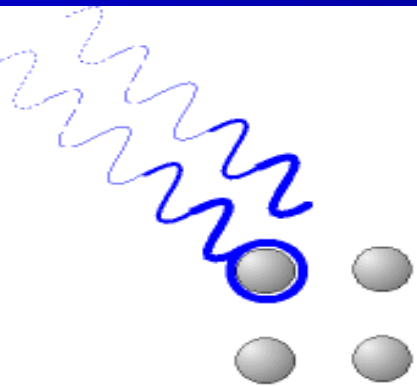
Production du rayonnement X



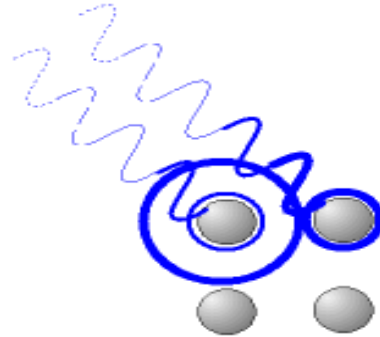
Spectre continu du tungstène

Fréquence limite : $\nu_{\text{lim}} = f(V)$

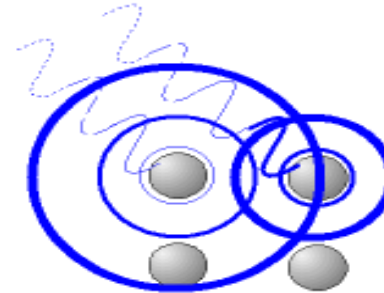
LOI DE BRAGG



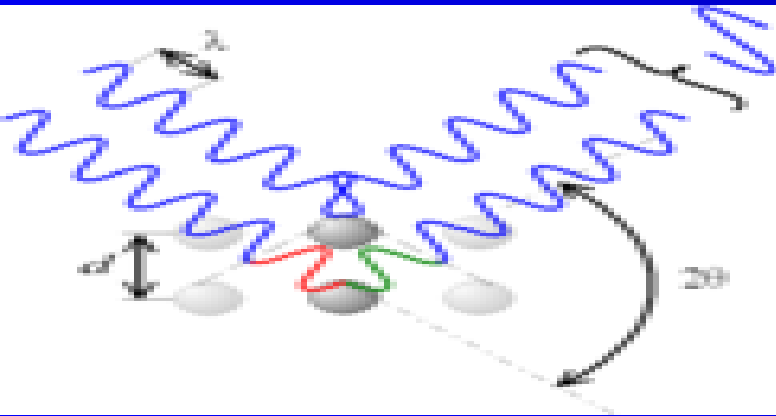
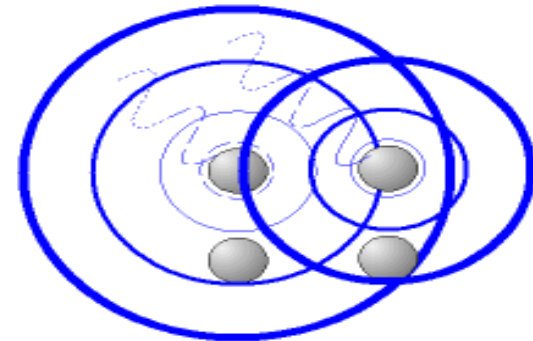
Faisceau incident
suivant un angle θ
sur le cristal



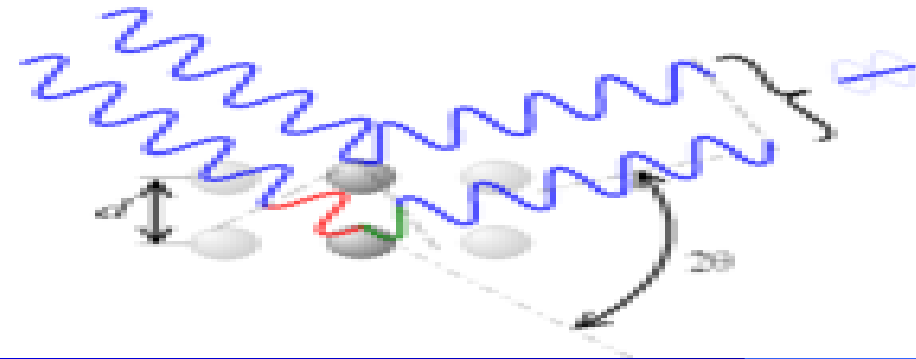
Diffraction par les atomes



Interférences entre ondes diffractées

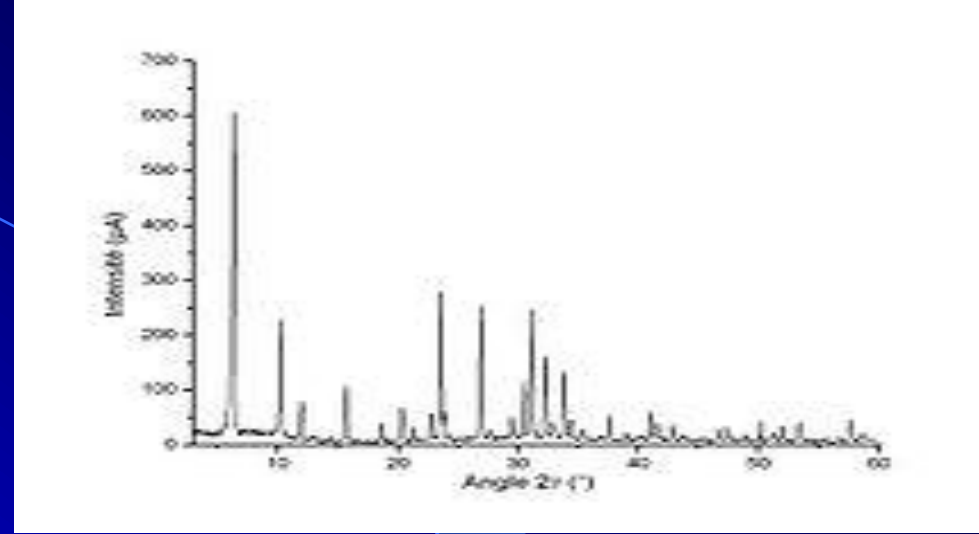
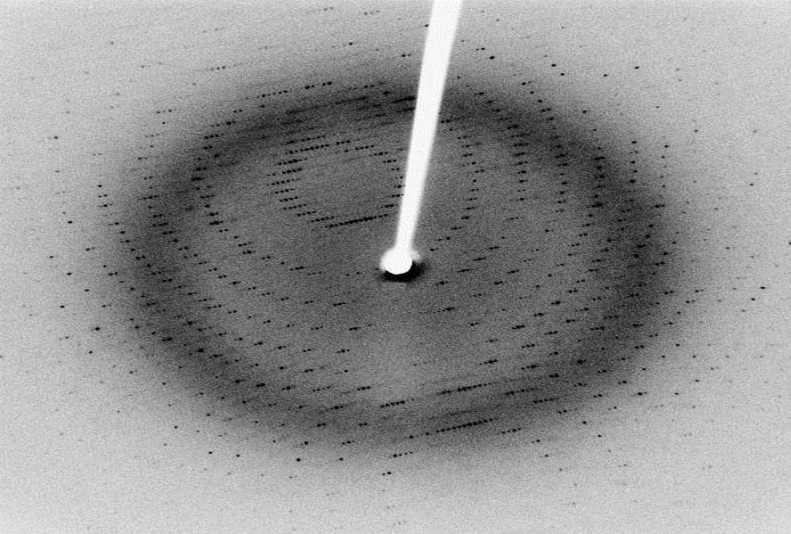


interférences destructives



Selon l'angle 2θ , il y a
interférences constructives
ou destructives

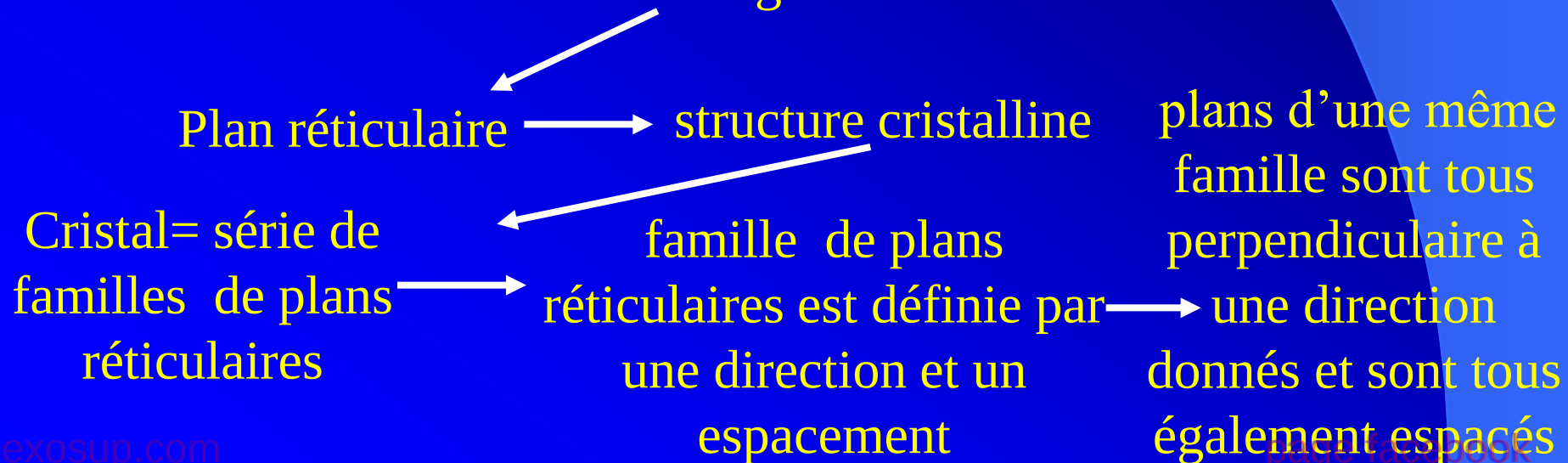
interférences constructives

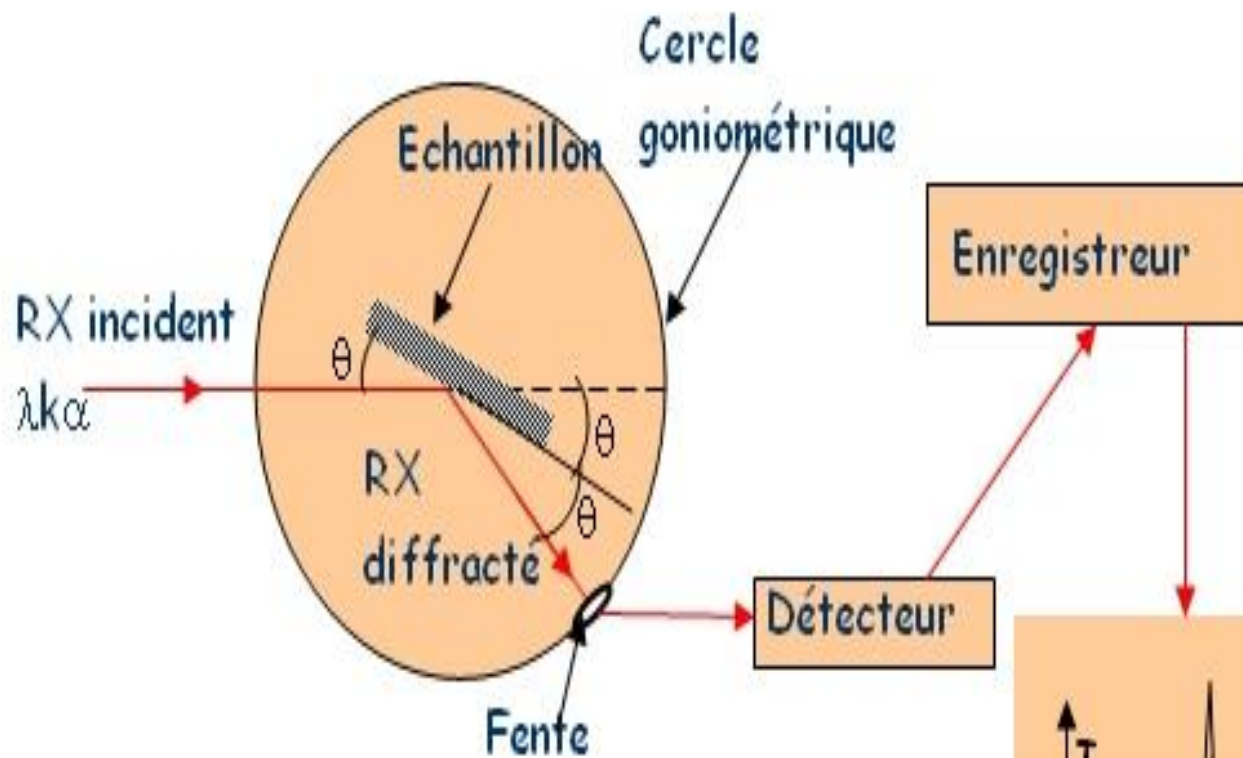


Cliché de diffraction d'un monocrystal

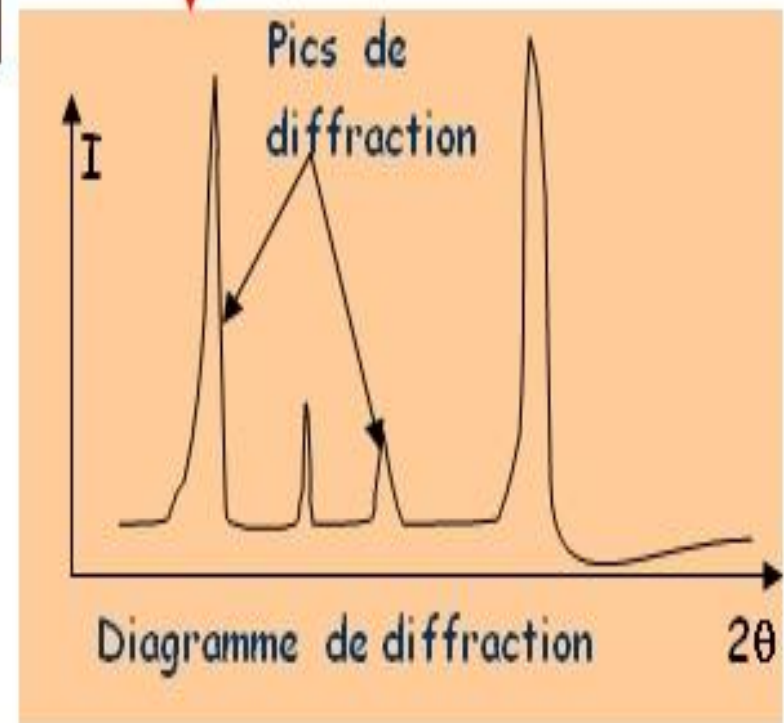
Intensité diffractée par un cristal en fonction de 2θ

Interprétation du cliché ou du diffractogramme

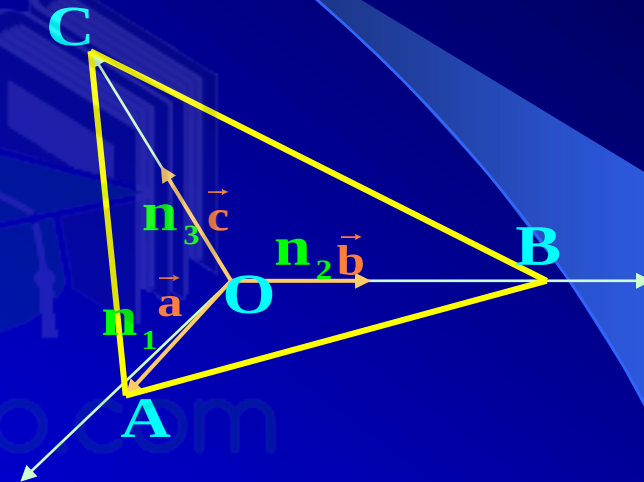
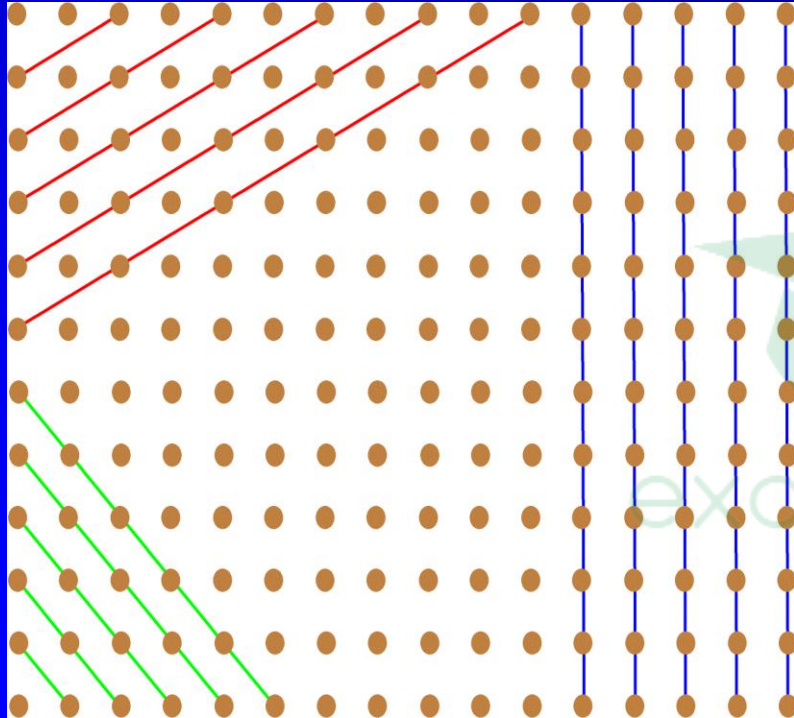




Le détecteur tourne de 2θ
lorsque l'échantillon tourne de θ



Indice de Miller d'un plan réticulaire



Plans réticulaires : Plan passant par trois nœuds (donc par un nombre infini de nœuds) du réseau

Indice de Miller d'un plan réticulaire

O un nœud du cristal pris comme origine et $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ les trois vecteurs de base de ce cristal.

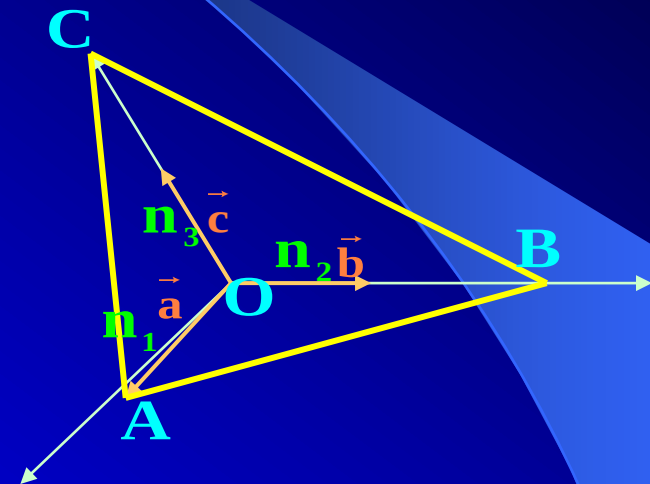


Les trois points (A,B,C) sont les points d'intersection du plan de la famille la plus proche de l'origine O et les trois vecteurs de base $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$



On considère les trois nombres

$\frac{1}{n_1}, \frac{1}{n_2}, \frac{1}{n_3}$ et on forme les trois entiers les plus petits qui soient dans le même rapport.



Ces trois nombres sont **h**, **k** et **l** et sont appelés les indices de Miller du plan réticulaire considéré et qu'on désigne sous la forme **(h,k,l)**.

Procédure

- Considérer le plan de la famille le plus proche de l'origine.
- Déterminer les coordonnées des points d'intersection du plan avec les trois axes cristallographiques (fraction de a , b et c).
- Prendre l'inverse de ces valeurs.
- Multiplier le résultat, si nécessaire, pour obtenir trois nombres entiers premiers entre eux.

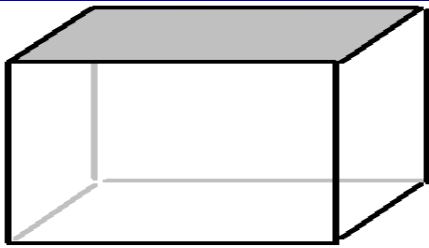
Exemple: si $n_1=4$, $n_2=2$, $n_3=1$, on forme les indices de Miller par les inverses : $1/4$, $1/2$, 1 et les indices de Miller correspondants sont : **$h=1$, $k=2$, et $l=4$** . (1, 2, 4).

Procédure

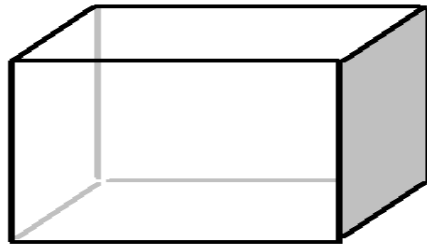
- Considérer le plan de la famille le plus proche de l'origine
- Déterminer les coordonnées des points d'intersection du plan avec les trois axes cristallographiques $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ (fraction de a, b et c). Prendre l'inverse de ces valeurs
- Multiplier le résultat, si nécessaire, pour obtenir trois nombres entiers premiers entre eux.

Exemple: si $n_1=4$, $n_2=2$, $n_3=1$, on forme les indices de Miller par les inverses : $1/4$, $1/2$, 1 et les indices de Miller correspondants sont : **$h=1$, $k=2$, et $l=4$** . (1, 2, 4).

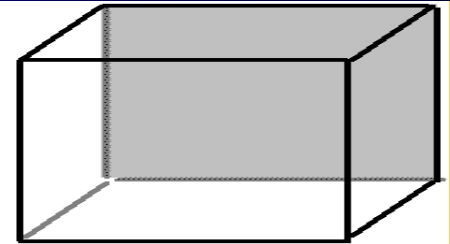
Examples



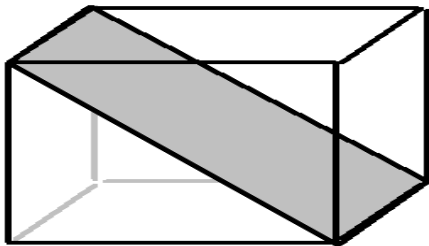
(001)



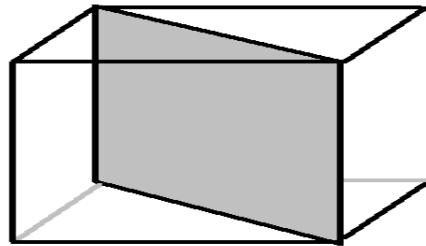
(100)



(010)



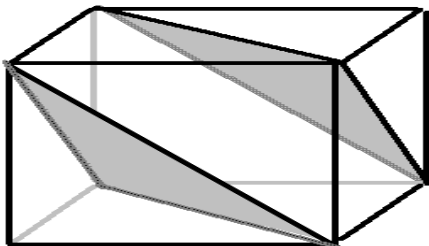
(101)



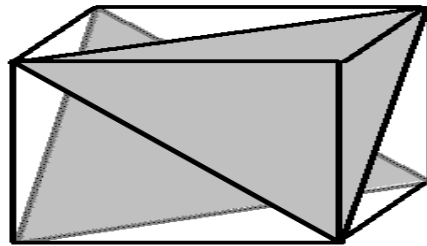
(110)



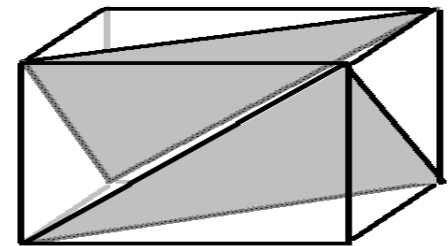
(011)



(111)

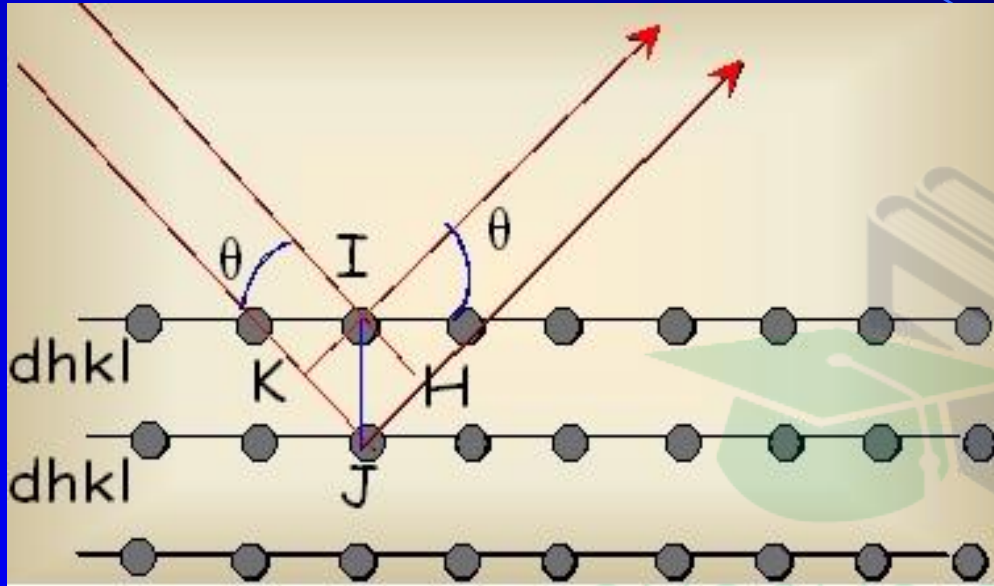


$(1\bar{1}1)$



$(\bar{1}11)$

Condition d'interférences constructives



$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta$$

Interférence entre les deux rayons tombant sur deux plans voisins de la même famille si la différence de marche $KJ + JH$ est égale à un multiple entier de la longueur d'onde λ du rayonnement.

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta$$

où n est un entier, appelé l'ordre de la réflexion

λ la longueur d'onde

d_{hkl} la distance interréticulaire

θ l'angle de Bragg

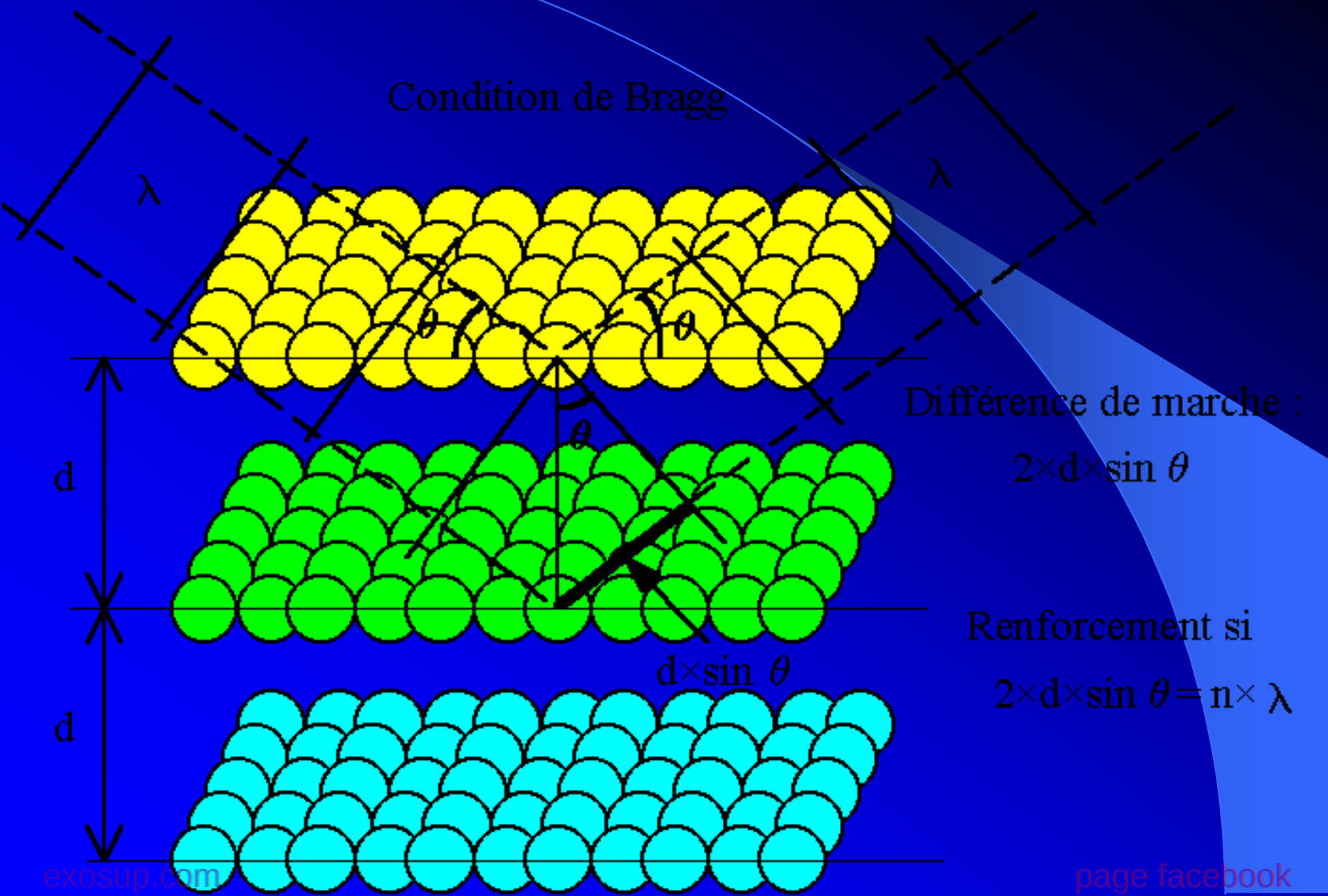
Cette condition nous informe sur l'orientation et sur l'espacement des plans réticulaires, donc sur la périodicité géométrique du réseau cristallin.

Pour avoir une information sur le motif, il faut mesurer l'intensité relative des raies de diffraction.

Faisceau Incident

Faisceau diffracté

Condition de Bragg



Méthodes expérimentales de diffraction



Méthodes

Max von Laue

Ajuster l'angle de
diffusion θ

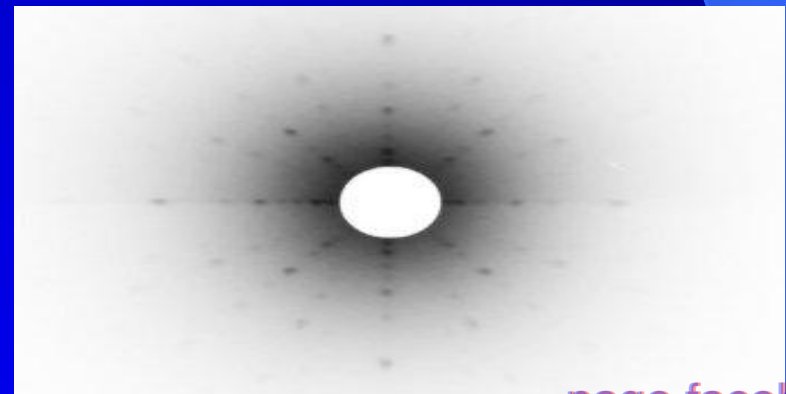
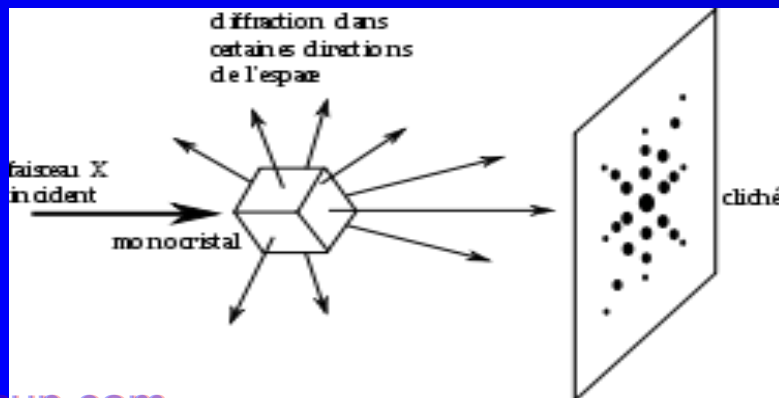
Ajuster la longueur d'onde
du faisceau incident λ

Satisfaire

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta$$

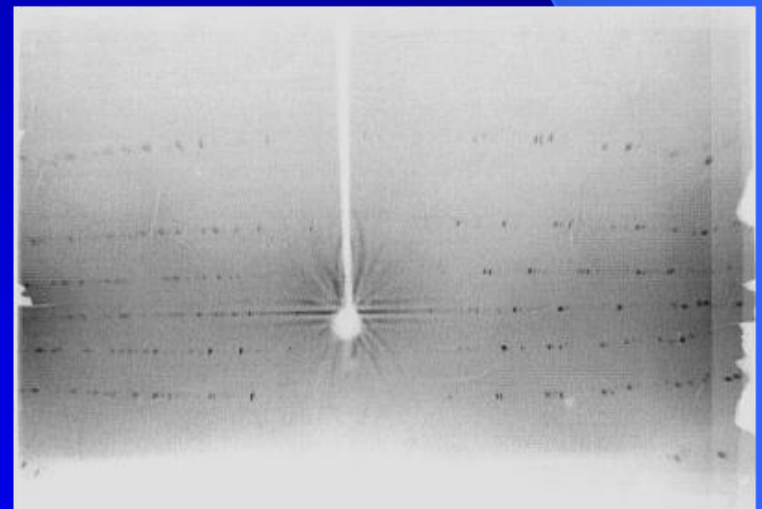
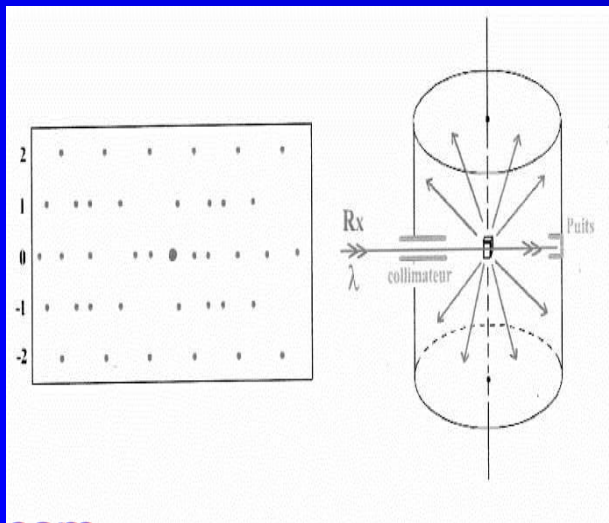
Ajuster la longueur d'onde du faisceau incident λ : Méthode de Laue

- On place un monocristal fixe en face du faisceau de diffraction
- On envoie un faisceau incident de spectre continu (rayon X ou neutrons)
- Le cristal choisit, pour chaque famille de plans réticulaires, les valeurs discrètes de λ pour lesquelles d_{hkl} et θ vérifie la relation : $2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$



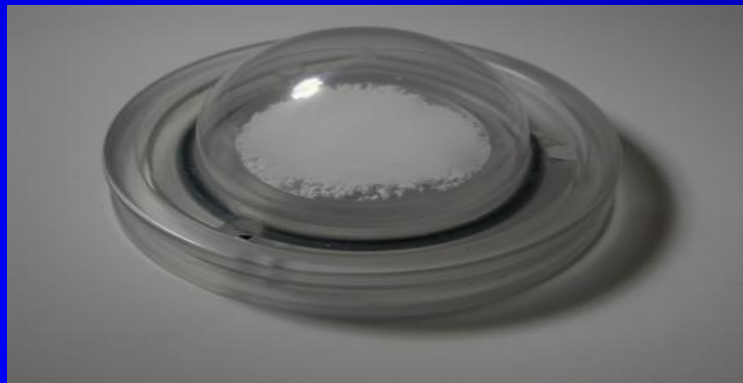
Méthode du cristal tournant

- On utilise un monocristal qu'on fait tourner autour d'un axe fixe.
- On envoie un faisceau monochromatique où on donne à la longueur d'onde λ une valeur fixe
- on fait varier θ de façon à vérifier la condition de Bragg: $2_{d_{hkl}} \sin \theta = n \lambda$.

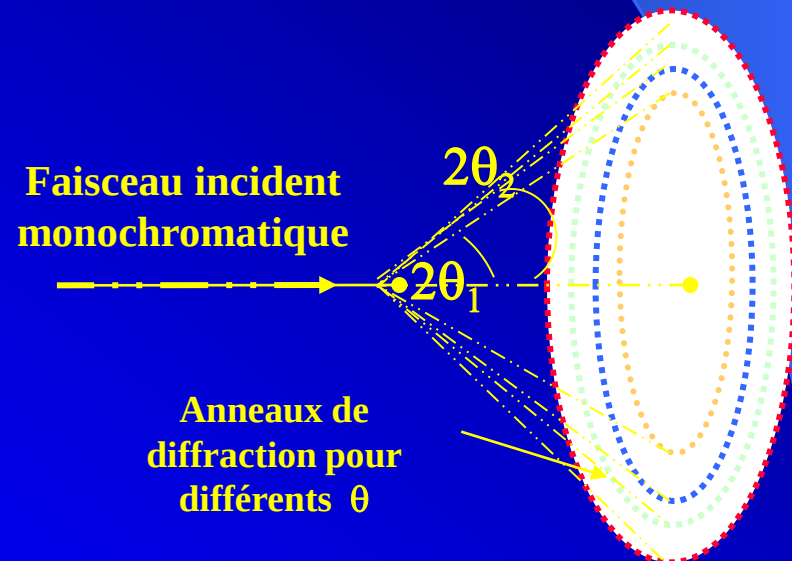
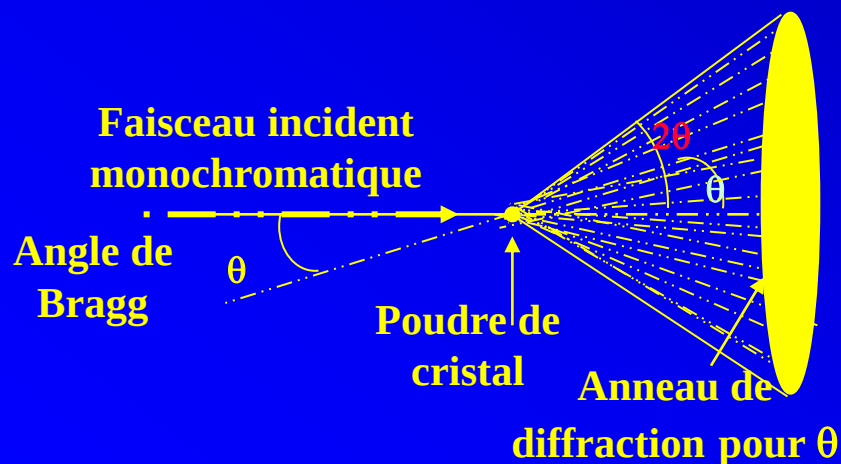


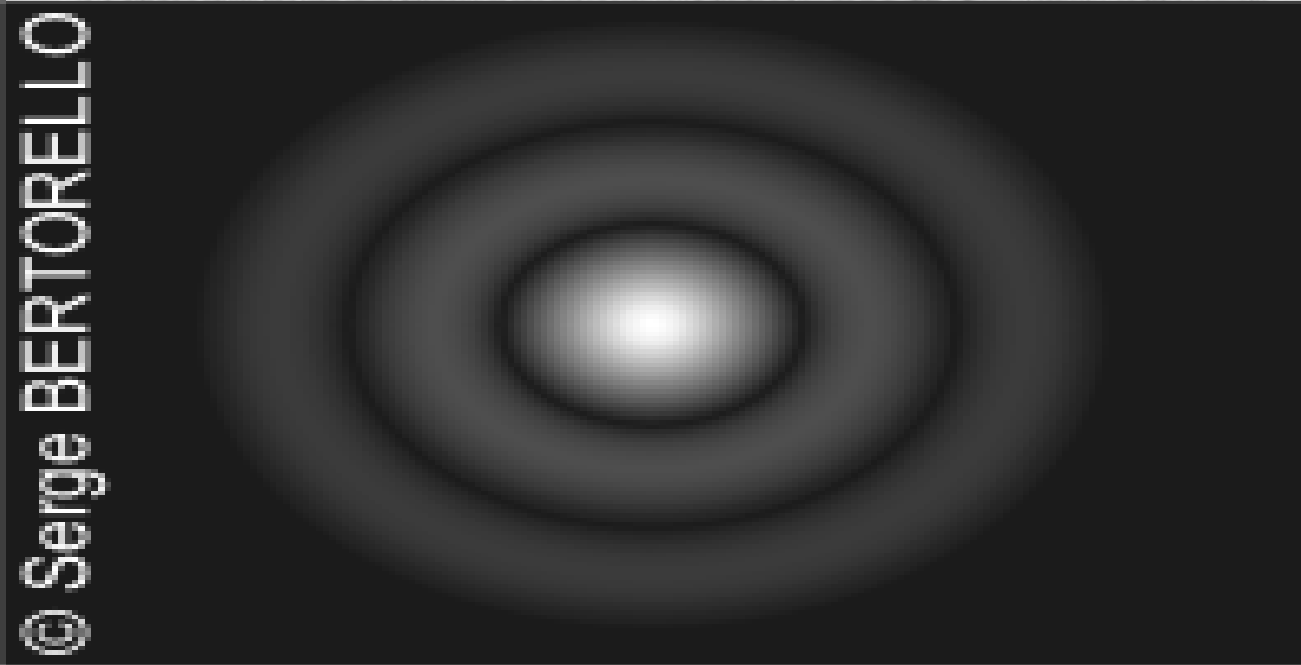
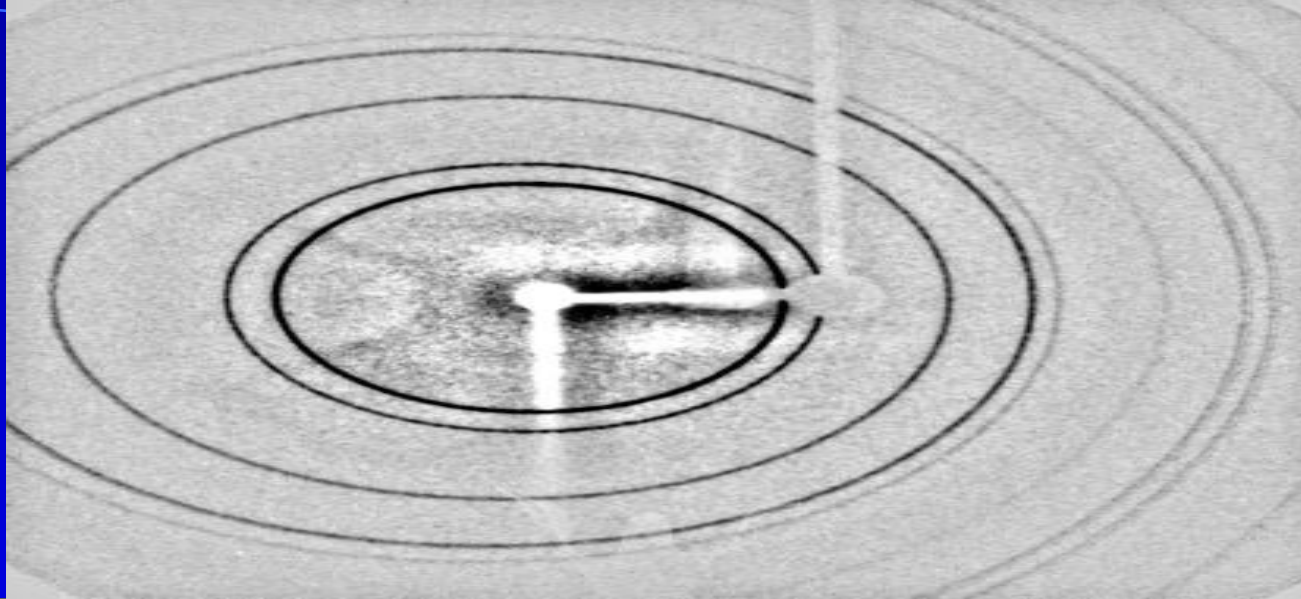
Méthode de poudre

- On utilise une poudre fine. Chaque grain de la poudre est un petit cristal dont les plans réticulaires ont une direction aléatoire avec la direction du faisceau incident.
- On utilise un faisceau monochromatique de longueur d'onde λ fixe et c'est l'orientation aléatoire des grains qui permet de réaliser toutes les incidences θ du faisceau



- Direction du faisceau incident constitue un axe de symétrie
- Apparition d'une tache de diffraction dans une direction faisant l'angle 2θ avec le faisceau incident, c'est-à-dire qu'il fait un angle de Bragg de θ
- En réalité, il y aura diffraction dans toutes les directions correspondant à un cône d'angle 2θ et d'axe la direction du faisceau.
- La figure de diffraction aura une symétrie de révolution autour de l'axe du faisceau incident
- Observation des anneaux de diffraction caractérisant les plans réticulaires.

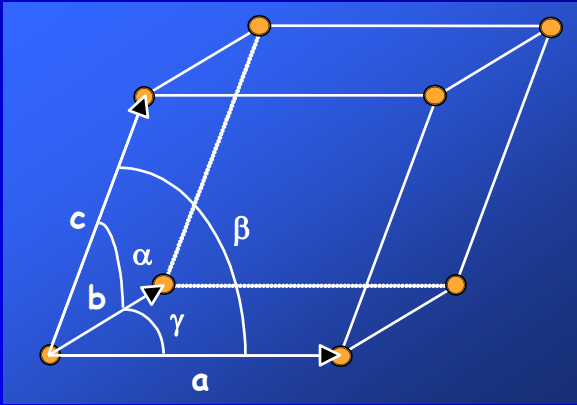




© Serge BERTORELLO

Image de diffraction obtenue lors d'une exposition d'une poudre cristalline à un faisceau de rayons X

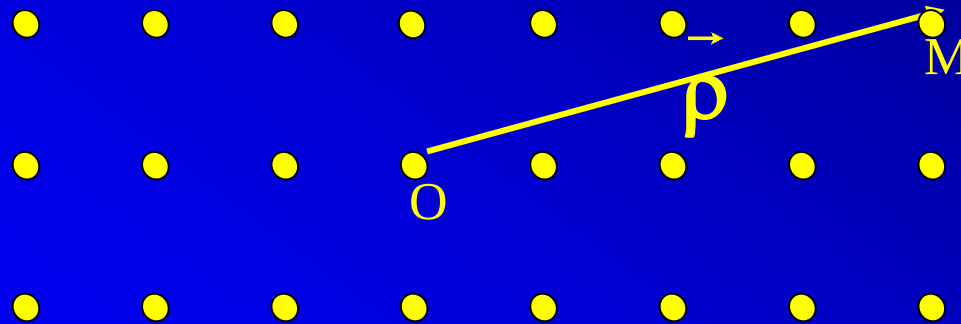
Amplitude de l'onde diffusée



$(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ (vecteurs de base)

Onde plane incidente:

amplitude champ électrique : $\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$



$$\overrightarrow{OM} = \vec{\rho}$$

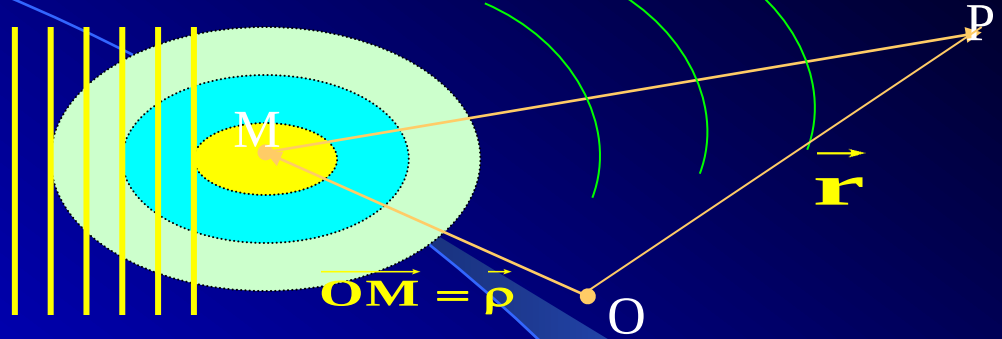
$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$ $\longrightarrow$ osciller les charges $\longrightarrow$ ces charges Rayonnent
électroniques à la fréquence ω à la fréquence ω

Onde sphérique diffusée

$$\overrightarrow{\mathbf{E}}_{\text{diffu}}(\vec{\mathbf{r}}) = \overrightarrow{\mathbf{E}}_0 \mathbf{e}^{\mathbf{i}\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{\rho}}} \cdot \overrightarrow{\mathbf{E}}_0 \mathbf{e}^{\mathbf{i}\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}}}$$

Onde plane incidente

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$



facteur de phase de l'onde diffusé

Si $\mathbf{R} = |\vec{\mathbf{r}} + \vec{\rho}| \gg \rho \longrightarrow \mathbf{r} = \|\vec{\mathbf{r}}\| \approx R - \rho \cos(\vec{\rho}, \vec{\mathbf{R}}) \longrightarrow e^{i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\rho} - i\mathbf{k}R - i\mathbf{k}\rho \cos(\vec{\rho}, \vec{\mathbf{R}})}$

$\mathbf{n}(\vec{\rho})$ Densité des électrons diffusants $\longrightarrow$ Amplitude de l'onde diffusée $\longrightarrow A_d = \left[\int d\tau \, n(\vec{\rho}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho}} e^{-i\vec{k} \rho \cos(\vec{\rho}, \vec{R})} \right] e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}}$

La phase : $i\vec{k} \cdot \vec{\rho} - i k \rho \cos(\vec{\rho}, \vec{R}) = i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{\rho} = -i\Delta\vec{k} \cdot \vec{\rho}$ ou $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$ Est le vecteur d'onde de la diffusion

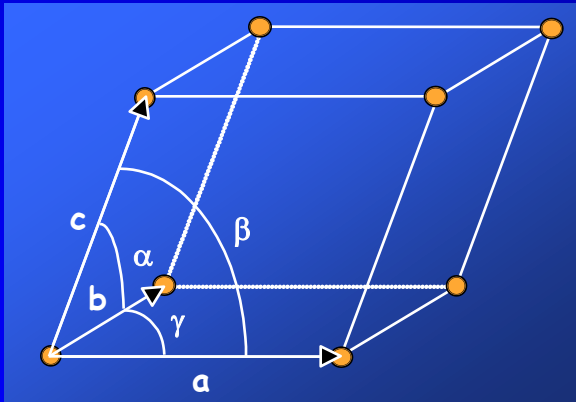
$\vec{k}$ ' Est le vecteur d'onde dans la direction de la diffusion $\vec{R}$

Diffusion sans changement de fréquence = $\rightarrow \|\vec{k}\| = \|\vec{k}'\|$
 Diffusion sans perte d'énergie = diffusion élastique

Diffusion par un réseau d'atomes ponctuels

Centres diffuseurs sont aux nœuds d'un réseau cristallin $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$

$$\vec{\rho} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$$



$$A_d = \left[\int d\tau \, n(\vec{\rho}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\rho} \cos(\vec{\rho}, \vec{R})} \right] e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}}$$

$$A_d(\vec{R}) = \sum_{\vec{\rho}} e^{-i\vec{\rho} \cdot \vec{\Delta k}} = \sum_{m,n,p} e^{-i(m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}) \cdot \vec{\Delta k}}$$

$$A_d(\vec{R}) = \left(\sum_m e^{-im\vec{a} \cdot \vec{\Delta k}} \right) + \sum_n e^{-in\vec{b} \cdot \vec{\Delta k}} + \sum_n e^{-ip\vec{c} \cdot \vec{\Delta k}}$$

Intensité diffusée = carré du module de l'amplitude

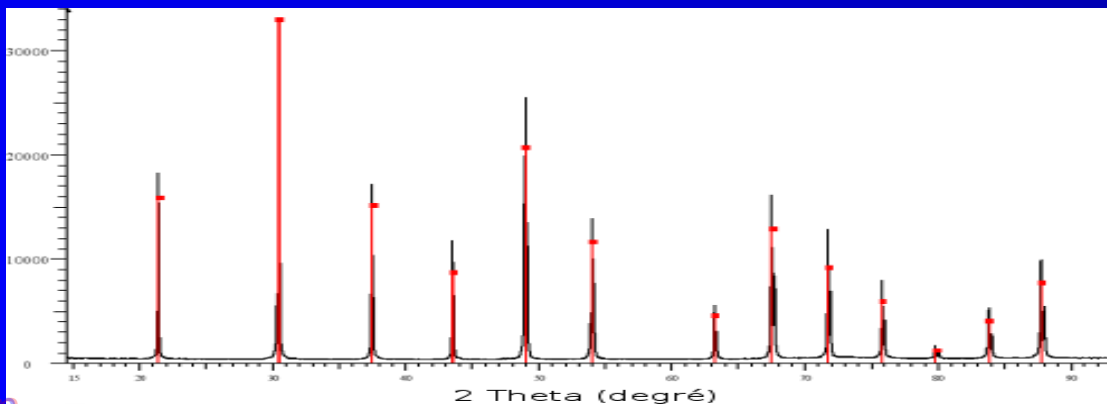
$$\longrightarrow |A_d(\vec{R})|^2 = \left| \sum_m e^{-im\vec{a} \cdot \vec{\Delta k}} \right|^2 \cdot \left| \sum_n e^{-in\vec{b} \cdot \vec{\Delta k}} \right|^2 \cdot \left| \sum_n e^{-ip\vec{c} \cdot \vec{\Delta k}} \right|^2$$

Cristal est à une dimension $\rightarrow |\mathbf{A}_d(\vec{\mathbf{R}})|^2 = \left| \left(\sum_{\mathbf{m}} e^{-i\mathbf{m}\vec{\mathbf{a}} \cdot \vec{\Delta\mathbf{k}}} \right) \right|^2$



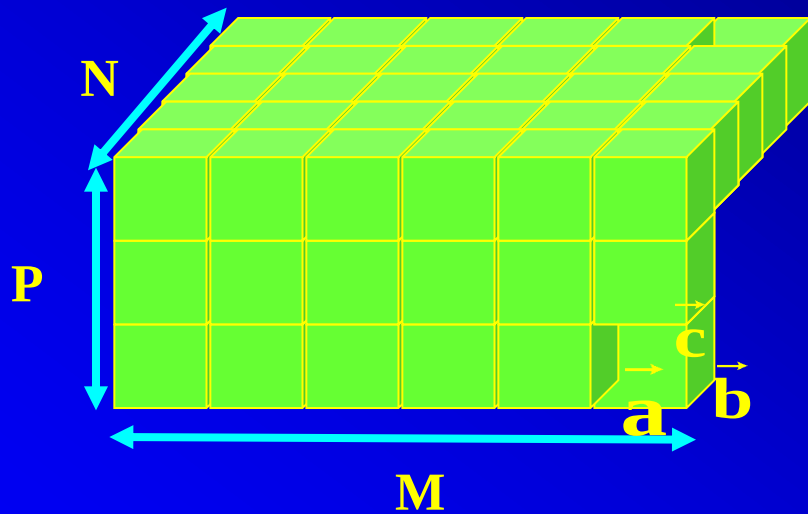
$$\left| \left(\sum_{\mathbf{m}} e^{-i\mathbf{m}\vec{\mathbf{a}} \cdot \vec{\Delta\mathbf{k}}} \right) \right| = \frac{1 - e^{(-iM\vec{\mathbf{a}} \cdot \vec{\Delta\mathbf{k}})}}{1 - e^{(-i\vec{\mathbf{a}} \cdot \vec{\Delta\mathbf{k}})}} \quad \text{et} \quad |\mathbf{A}_d(\vec{\mathbf{R}})|^2 = \left| \sum_{\mathbf{m}} e^{-i\mathbf{m}\vec{\mathbf{a}} \cdot \vec{\Delta\mathbf{k}}} \right|^2 = \frac{\sin^2\left(\frac{M\vec{\mathbf{a}} \cdot \vec{\Delta\mathbf{k}}}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\vec{\mathbf{a}} \cdot \vec{\Delta\mathbf{k}}}{2}\right)}$$

Fonction présente des maximums pour $\vec{\mathbf{a}} \cdot \vec{\Delta\mathbf{k}} = 2\pi q$ où q est nombre entier



Cas général d'un cristal à trois dimensions $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$

$$|\mathbf{A}_d(\vec{R})|^2 = \left| \left(\sum_{\mathbf{m}} e^{-i\mathbf{m}\vec{a} \cdot \vec{\Delta k}} \right) \right|^2 \cdot \left| \sum_{\mathbf{n}} e^{-i\mathbf{n}\vec{b} \cdot \vec{\Delta k}} \right|^2 \cdot \left| \sum_{\mathbf{p}} e^{-i\mathbf{p}\vec{c} \cdot \vec{\Delta k}} \right|^2$$



Fonction présente des maximums pour:

$$\vec{a} \cdot \vec{\Delta k} = 2\pi q \quad \vec{b} \cdot \vec{\Delta k} = 2\pi r \quad \vec{c} \cdot \vec{\Delta k} = 2\pi s$$

où q, r et s sont des nombres entiers

avec M, N et P sont les nombres d'atomes dans les trois directions

Cas du cristal macroscopique : M, N et P sont de l'ordre de 10^8 atomes



$$M, N \text{ et } P \rightarrow \infty$$



l'intensité diffractée est nulle partout sauf si les trois conditions ci-dessus sont simultanément vérifiées

Dans le cas simple où $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ sont orthogonaux 2 à 2

les trois conditions $\vec{a} \cdot \Delta \vec{k} = 2\pi q$ $\vec{b} \cdot \Delta \vec{k} = 2\pi r$ $\vec{c} \cdot \Delta \vec{k} = 2\pi s$

Se réduisent à : $\Delta \vec{k} = 2\pi \left(q \frac{\vec{a}}{a} + r \frac{\vec{b}}{b} + s \frac{\vec{c}}{c} \right)$

Dans le cas simple où $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ sont quelconques



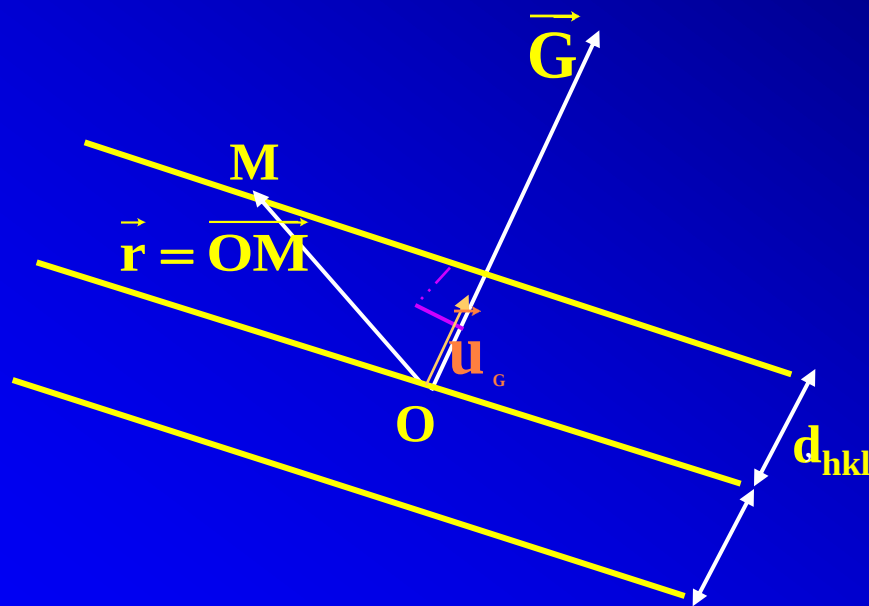
le vecteur de diffusion qui vérifie les trois conditions ci-dessus est
moins simple à écrire



Utilisation de la notion de réseau réciproque

Distance entre plans réticulaires

Distance entre deux plans consécutifs d'indices de Miller (h k l):



$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{\|\vec{G}(hkl)\|}$$

$\vec{u}_G$ est le vecteur unitaire normal au plan(h k l)

M un point du plan (h k l) et qui est premier voisin du plan passant par O

$$d_{hkl} = \vec{r} \cdot \vec{u}_G = \vec{r} \cdot \frac{\vec{G}}{\|\vec{G}\|}$$

Si on prend $\vec{r} = \frac{\vec{a}}{h} \rightarrow \vec{a} \cdot \vec{G} = h \vec{r} \cdot \vec{G} = h \cdot 2\pi \rightarrow \vec{r} \cdot \frac{\vec{G}}{\|\vec{G}\|} = \frac{2\pi}{\|\vec{G}\|} \rightarrow d_{hkl} = \frac{2\pi}{\|\vec{G}(hkl)\|}$

RESEAU RECIPROQUE

le vecteur de diffusion $\Delta \vec{k}$ doit vérifier les trois conditions :

$$\vec{a} \cdot \Delta \vec{k} = 2\pi q$$

$$\vec{b} \cdot \Delta \vec{k} = 2\pi r$$

$$\vec{c} \cdot \Delta \vec{k} = 2\pi s$$

Chercher trois vecteurs $\vec{A}$, $\vec{B}$ et $\vec{C}$ tels que le vecteur de diffusion puisse s'écrire:

$$\Delta \vec{k} = q\vec{A} + r\vec{B} + s\vec{C}$$

q, r et s sont les mêmes nombres entiers

Conditions de diffraction
entraînent alors:

$\vec{A} \cdot \vec{a} = 2\pi$	$\vec{B} \cdot \vec{a} = 0$	$\vec{C} \cdot \vec{a} = 0$
$\vec{A} \cdot \vec{b} = 0$	$\vec{B} \cdot \vec{b} = 2\pi$	$\vec{C} \cdot \vec{b} = 0$
$\vec{A} \cdot \vec{c} = 0$	$\vec{B} \cdot \vec{c} = 0$	$\vec{C} \cdot \vec{c} = 2\pi$

On a alors:

$$\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})} \quad \vec{B} = 2\pi \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{\vec{b} \cdot (\vec{c} \wedge \vec{a})} \quad \vec{C} = 2\pi \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{\vec{c} \cdot (\vec{a} \wedge \vec{b})}$$

Les trois vecteurs $\vec{A}$, $\vec{B}$ et $\vec{C}$ définissent les vecteurs fondamentaux d'un nouveau réseau

→ réseau réciproque
page facebook

$\vec{A}, \vec{B}$ et $\vec{C}$ sont orthogonaux deux à deux si $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ le sont aussi

Définition de $\vec{A}, \vec{B}$ et $\vec{C} \longrightarrow \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c}), \vec{b} \cdot (\vec{c} \wedge \vec{a}), \vec{c} \cdot (\vec{a} \wedge \vec{b}) \longrightarrow$ volume V_c de la maille du réseau

Dénominateur qui le produit mixte

réel
Non primitive primitive

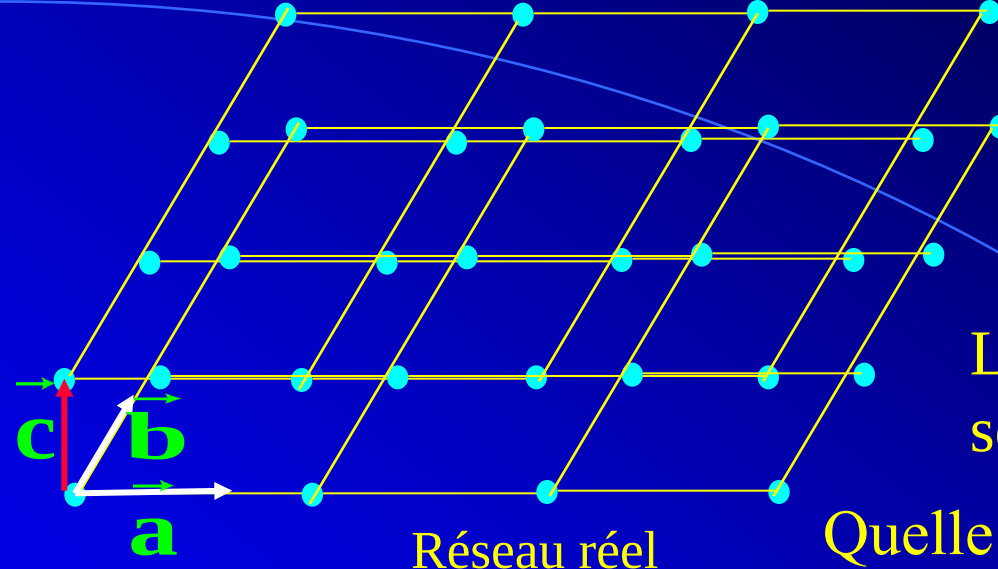
Définition de la structure cristalline

réseau réel $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$

réseau réciproque $\vec{A}, \vec{B}$ et $\vec{C}$

Dimension de a, b et c = Dimension
d'une longueur = mètre

Dimension de A, B et C =
Dimension de l'inverse
d'une longueur = 1/mètre



les points M du réseau

réel sont définis par :

$$\overrightarrow{OM} = \vec{\rho} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$$

m, n et p sont des nombres entiers

Les points G du réseau réciproque
sont définis par : $\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$

Quelle est la signification d'un vecteur du
 $\vec{G}$ réseau réciproque ?

$$\vec{G} \cdot \vec{\rho} = (h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}) \cdot (m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}) = 2\pi(hm + nk + lp) = 2\pi N$$

N un nombre entier

Dans le facteur de phase on a :

$$e^{i\vec{G} \cdot \vec{\rho}} = e^{2\pi N} = 1 \longrightarrow \Delta\vec{k} \text{ un vecteur du réseau réciproque}$$

Deux visions du cristal

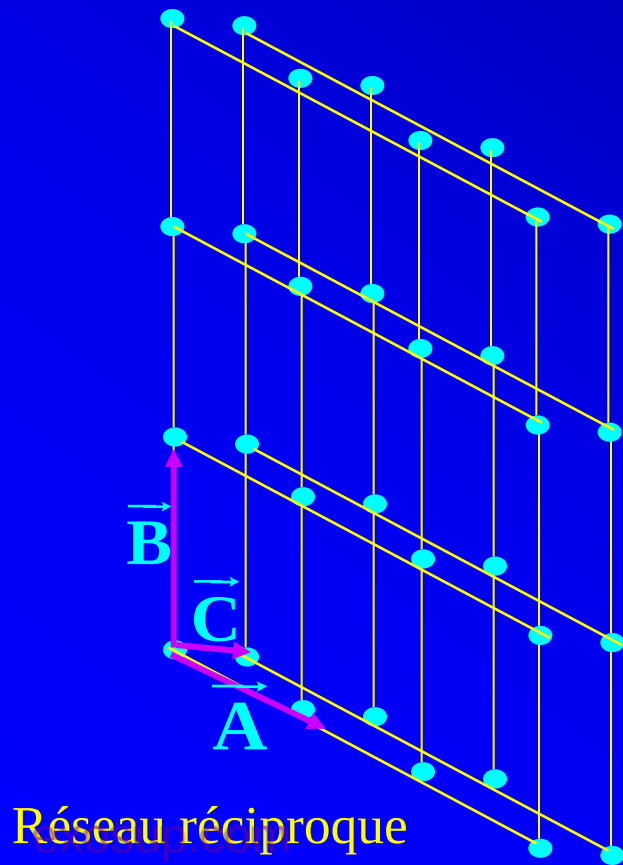
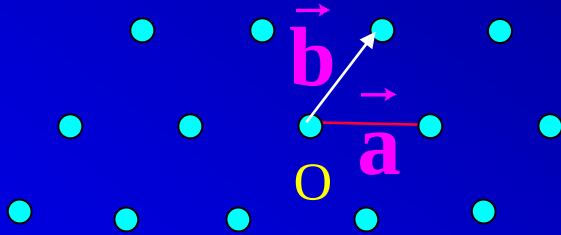


Image au microscope :
carte réelle du réseau

Diagramme : carte du
réseau réciproque

Exemple de calcul d'un réseau réciproque à deux dimensions



Soit un réseau réel à deux dimensions défini par deux vecteurs de base $\vec{a}$ et $\vec{b}$

Dans les coordonnées cartésiennes :

$$\vec{a} = 2\vec{u}_x \quad \text{et} \quad \vec{b} = \vec{u}_x + 2\vec{u}_y$$

Les vecteurs de base du réseau réciproque sont :

$$\vec{A} \cdot \vec{a} = 2\pi = (A_x \vec{u}_x + A_y \vec{u}_y) \cdot (2\vec{u}_x + 0\vec{u}_y) = 2A_x \rightarrow A_x = \pi$$

$$\vec{A} \cdot \vec{b} = 0 = (A_x \vec{u}_x + A_y \vec{u}_y) \cdot (\vec{u}_x + 2\vec{u}_y) \rightarrow A_x + 2A_y = 0 \rightarrow A_y = -\frac{\pi}{2}$$

$$\vec{B} \cdot \vec{b} = 2\pi = (B_x \vec{u}_x + B_y \vec{u}_y) \cdot (\vec{u}_x + 2\vec{u}_y) = B_x + 2B_y$$

$$\vec{B} \cdot \vec{a} = 0 = (B_x \vec{u}_x + B_y \vec{u}_y) \cdot (2\vec{u}_x + 0\vec{u}_y) \rightarrow 2B_x = 0 \rightarrow B_x = 0$$

$$\rightarrow B_y = \pi$$

Les vecteurs $\vec{A}, \vec{B}$ du réseau réciproque s'écrivent :

$$\vec{A} = \pi \vec{u}_x - \frac{\pi}{2} \vec{u}_y \quad \text{et} \quad \vec{B} = \pi \vec{u}_y$$

Normale à un plan réticulaire

Tout vecteur du réseau réciproque est normal à un plan réticulaire

En effet :

Soit $\vec{G}$ un vecteur du réseau réciproque défini par h,k et l sur la base $\vec{A}, \vec{B}$ et $\vec{C}$

$$\vec{G} = (h, k, l) = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$$

Considérons un plan P normal à $\vec{G}$ passant par les trois points $m\vec{a}, n\vec{b}$ et $p\vec{c}$

Si $\vec{G}$ est normal à ce plan P $\rightarrow \vec{G}$ normal aux vecteurs: $m\vec{a} - n\vec{b}, n\vec{b} - p\vec{c}, p\vec{c} - m\vec{a}$

$$\vec{G} \cdot (m\vec{a} - n\vec{b}) = \vec{G} \cdot (n\vec{b} - p\vec{c}) = \vec{G} \cdot (p\vec{c} - m\vec{a}) = 0 \rightarrow hm - nk = hm - pl = nk - pl = 0$$

$$\rightarrow m = \frac{1}{h}, n = \frac{1}{k}, p = \frac{1}{l} \quad \text{ou à un multiple entier de ces trois nombres}$$

$$\rightarrow m = \frac{N}{h}, n = \frac{N}{k}, p = \frac{N}{l} \quad \text{ou N est un nombre entier}$$

$\rightarrow$ le vecteur normal à $\vec{G}$ est parallèle aux plans d'indice de Miller (h, k, l)

$\rightarrow \vec{G}(h, k, l)$ est normal au plan d'indice de Miller (h, k, l)

La donnée d'un vecteur $\vec{G}(\mathbf{h} \ \mathbf{k} \ \mathbf{l})$ du réseau réciproque caractérise
bien une famille de plans réticulaires ou:

- Direction de $\vec{G}(\mathbf{h} \ \mathbf{k} \ \mathbf{l})$ donne la direction de la normale à la famille des plans réticulaires
- Norme de $\vec{G}(\mathbf{h} \ \mathbf{k} \ \mathbf{l})$ fixe la distance entre plans de cette famille

Conditions de diffraction $\longrightarrow$ vecteur de diffusion appartenait au réseau réciproque : $\Delta \vec{k} = \vec{G}$

$\Delta \vec{k} = \vec{G} \longrightarrow$ Loi de Bragg =

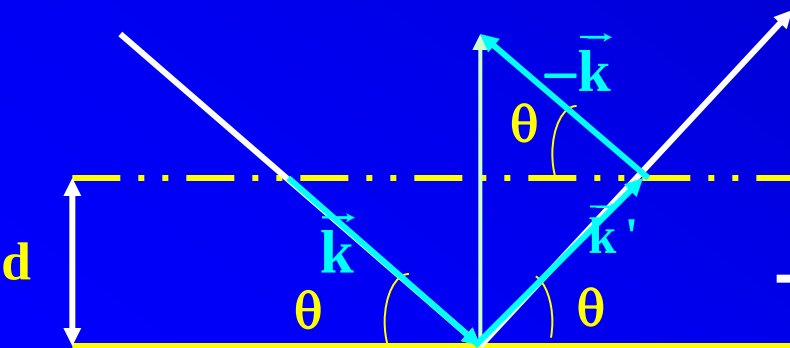
$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta$$

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{\|\vec{G}(\mathbf{h} \ \mathbf{k} \ \mathbf{l})\|} \quad \Delta \vec{k} = \vec{G} \longrightarrow d_{hkl} = \frac{2\pi}{\|\Delta \vec{k}\|}$$

$$\sin\theta = \frac{2}{\|\vec{k}\|} \rightarrow \|\Delta \vec{k}\| = 2\|\vec{k}\| \sin\theta \text{ si interférences}$$

$$\longrightarrow \|\vec{k}\| = \frac{2\pi}{\lambda} \longrightarrow \|\Delta \vec{k}\| = 2\|\vec{k}\| \sin\theta = 2 \frac{2\pi}{\lambda} \sin\theta$$

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{2 \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \sin\theta} \rightarrow \lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

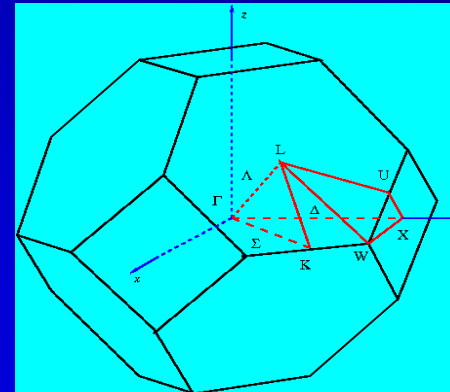
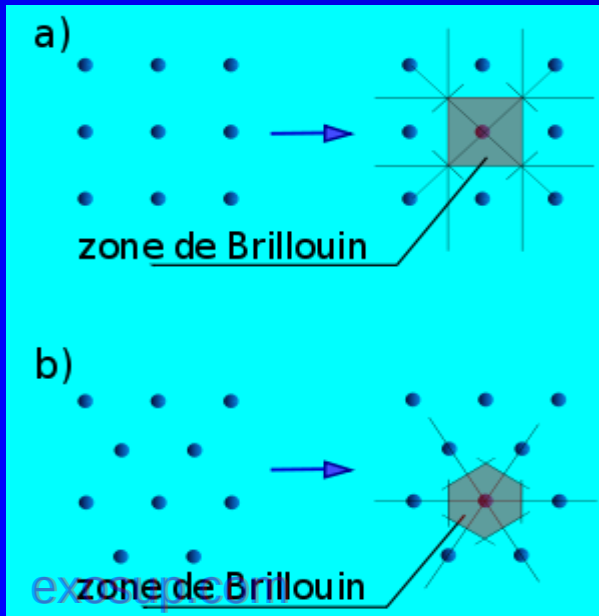


Première zone de Brillouin

La première zone de Brillouin est définie de manière unique comme la maille primitive dans l'espace réciproque

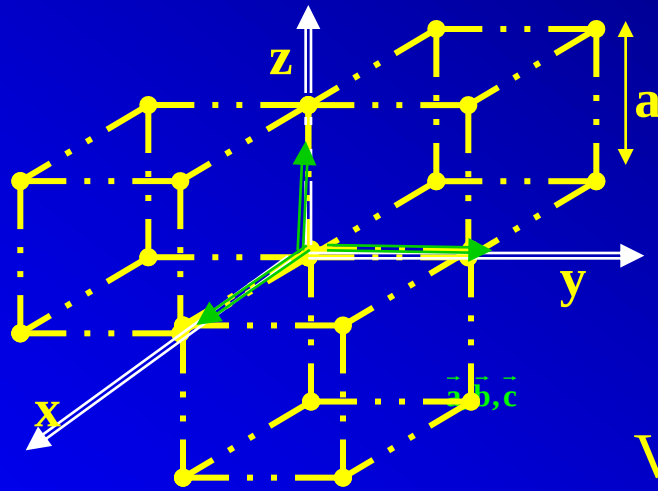
Elle est définie par la même méthode que la maille dans le réseau de Bravais, et s'identifie à celle-ci dans l'espace réciproque

La première zone de Brillouin d'un atome est définie comme le volume délimité par des surfaces issues de l'ensemble des points équidistants de l'atome et de ses plus proches voisins



La première zone de Brillouin permet de paver tout l'espace réciproque en la translatant par des vecteurs du réseau réciproque

Réseau réciproque du réseau cubique simple



les vecteurs de base du réseau réel cubique simple sont :

$$\vec{a} = a\vec{u}_x \quad \vec{b} = a\vec{u}_y \quad \vec{c} = a\vec{u}_z$$

Volume de la maille : $V_c = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c}) = a^3$

Vecteurs de base du réseau réciproque sont:

$$\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{a \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})} = \frac{2\pi}{a} \vec{u}_x \quad \vec{B} = 2\pi \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{b \cdot (\vec{c} \wedge \vec{a})} = \frac{2\pi}{a} \vec{u}_y \quad \vec{C} = 2\pi \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{c \cdot (\vec{a} \wedge \vec{b})} = \frac{2\pi}{a} \vec{u}_z$$

$$V_c' = \left(\frac{2\pi}{a} \cdot \frac{2\pi}{a} \cdot \frac{2\pi}{a} \right) \cdot \frac{1}{4} = \left(\frac{2\pi}{a} \right)^3 \cdot \frac{1}{4} = \frac{(2\pi)^3}{4a^3} = \frac{(2\pi)^3}{4V_c}$$

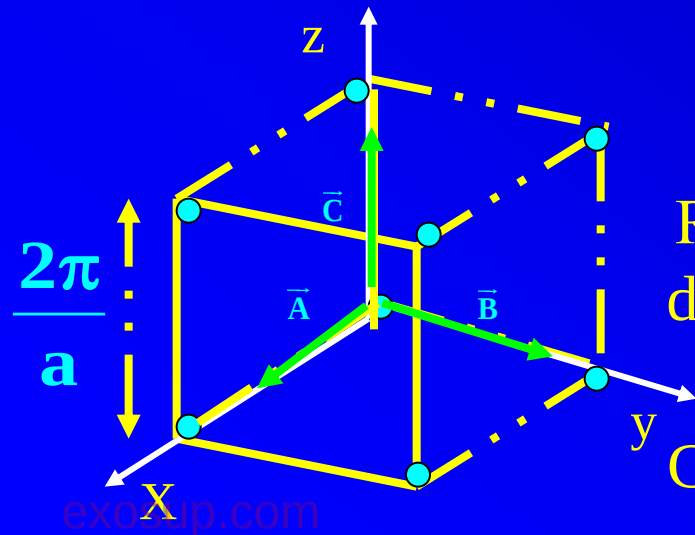
Réseau réciproque d'un réseau cubique simple de côté a sera un réseau cubique simple de côté $\frac{2\pi}{a}$

Réseau réciproque

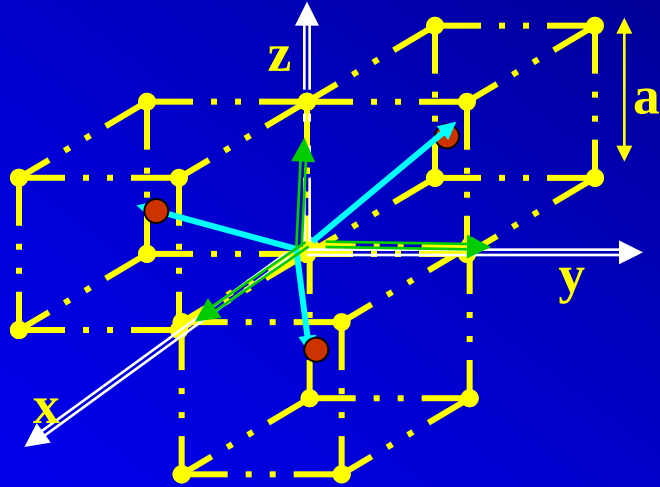
Cubique simple



Cubique simple



Réseau réciproque du réseau cubique centre



les vecteurs de base du réseau réel cubique centré sont $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$

$$\vec{a} = a\vec{u}_x \quad \vec{b} = a\vec{u}_y \quad \vec{c} = a\vec{u}_z$$

Volume de la maille : $V_c = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c}) = a^3$

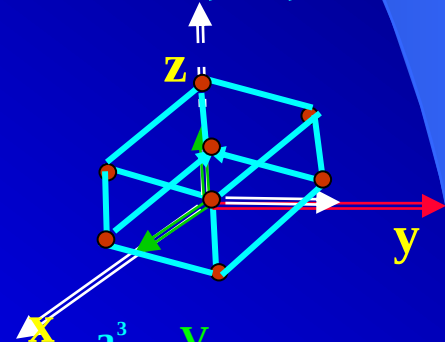
Maille cubique du réseau cubique centré n'est pas une maille **primitive** : deux atomes

On construit une nouvelle maille de vecteurs de base : $\vec{a}', \vec{b}', \vec{c}'$

$$\vec{a}' = \frac{a}{2} (\vec{u}_x + \vec{u}_y - \vec{u}_z)$$

$$\vec{b}' = \frac{a}{2} (-\vec{u}_x + \vec{u}_y + \vec{u}_z)$$

$$\vec{c}' = \frac{a}{2} (\vec{u}_x - \vec{u}_y + \vec{u}_z)$$



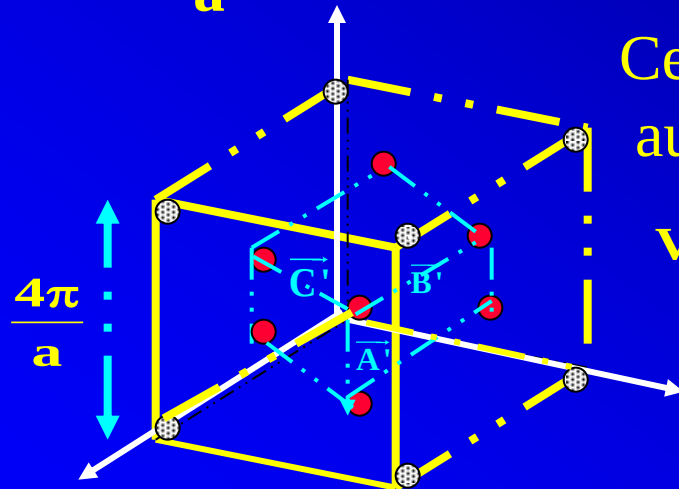
Volume de la nouvelle maille primitive : $V_c' = \vec{a}' \cdot (\vec{b}' \wedge \vec{c}') = \frac{a^3}{2} = \frac{V_c}{2}$

Réseau réciproque du cubique centré

Vecteurs de base du réseau réciproque correspondant sont: $\vec{A}, \vec{B}$ et $\vec{C}$

$$\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{b}' \wedge \vec{c}'}{\vec{a}' \cdot (\vec{b}' \wedge \vec{c}')} \quad \vec{B} = 2\pi \frac{\vec{c}' \wedge \vec{a}'}{\vec{b}' \cdot (\vec{c}' \wedge \vec{a}')} \quad \vec{C} = 2\pi \frac{\vec{a}' \wedge \vec{b}'}{\vec{c}' \cdot (\vec{a}' \wedge \vec{b}')}$$

$$\vec{A} = \frac{2\pi}{a} (\vec{u}_x + \vec{u}_y) \quad \vec{B} = \frac{2\pi}{a} (\vec{u}_y + \vec{u}_z) \quad \vec{C} = \frac{2\pi}{a} (\vec{u}_x + \vec{u}_z)$$



Ces vecteurs $\vec{A}, \vec{B}$ et $\vec{C}$ joignent l'origine aux centres des faces d'un cube de côté $\frac{4\pi}{a}$

$$V_c' = \left(\frac{4\pi}{a} \cdot \frac{4\pi}{a} \cdot \frac{4\pi}{a} \right) \cdot \frac{1}{4} = \left(\frac{4\pi}{a} \right)^3 \cdot \frac{1}{4} = \frac{(2\pi)^3}{\frac{a^3}{2}} = \frac{(2\pi)^3}{V_c}$$

Réciprocité de la transformation



Réseau réciproque d'un réseau cubique faces centrées de côté a $\longleftrightarrow$ Réseau cubique centré de côté $\frac{4\pi}{a}$

Réseau réciproque

Cubique centré



Cubique faces centrées

facteur de structure géométrique

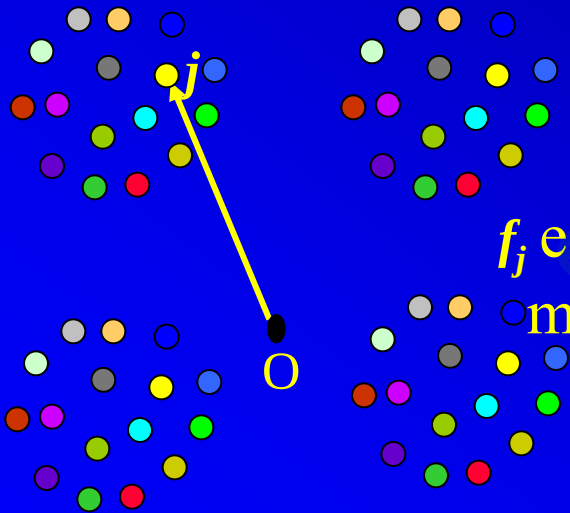
Réseau réel $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ $\longleftrightarrow$ Réseau réciproque $\vec{A}, \vec{B}$ et $\vec{C}$

position d'un nœud du réseau

réflexions de Bragg (h k l) possibles

Pas d'information sur le motif dans la maille

Etude des intensités des raies de Bragg.



motif composé de S atomes

$$\vec{r}_j = u_j \vec{a} + v_j \vec{b} + w_j \vec{c}$$

f_j est le pouvoir de diffusion de l'atome j = le facteur multiplicatif de l'amplitude diffusée par cet atome

L'amplitude totale diffusée par le cristal :

$$\mathbf{A} = \sum_{\vec{\rho}} \left(\sum_j \mathbf{f}_j e^{-i \Delta \vec{k} \cdot (\vec{\rho} + \vec{r}_j)} \right)$$

La somme sur $\vec{\rho}$ est une sommation sur les mailles

$\vec{r}_j$ position de l'atome j dans la maille

La somme sur les j est une sommation sur les atomes d'une maille, donc sur le motif

Dans un cristal parfait, toutes les mailles sont identiques
et se déduisent les unes des autres par translation

$$\mathbf{A} = \sum_{\vec{\rho}} \left(\sum_j \mathbf{f}_j \mathbf{e}^{-i\Delta\vec{k} \cdot (\vec{\rho} + \vec{r}_j)} \right) = \left(\sum_{\vec{\rho}} \mathbf{e}^{-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{\rho}} \right) \left(\sum_j \mathbf{f}_j \mathbf{e}^{-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}_j} \right)$$

$\sum_{\vec{\rho}} \mathbf{e}^{i\Delta\vec{k} \cdot \vec{\rho}}$ a été étudié précédemment et $\neq 0$ si $\Delta\vec{k}$ vérifient cond. de Bragg

$\rightarrow \Delta\vec{k} = \vec{G}$ ou $\vec{G}$ est un vecteur du réseau réciproque.

$\mathbf{S} = \sum_j \mathbf{f}_j \mathbf{e}^{-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}_j} = \sum_j \mathbf{f}_j \mathbf{e}^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j}$ est appelé facteur de structure géométrique

$$\vec{r}_j \cdot \vec{G} = (u_j \vec{a} + v_j \vec{b} + w_j \vec{c}) \cdot (h \vec{A} + k \vec{B} + l \vec{C}) = 2\pi (u_j h + v_j k + w_j l)$$

facteur de structure de la réflexion (h k l) s'écrit $\mathbf{S}(h \ k \ l) = \sum_j \mathbf{f}_j \mathbf{e}^{-i2\pi(u_j h + v_j k + w_j l)}$

Décrit les interférences entre les ondes diffractées par les S atomes de la maille



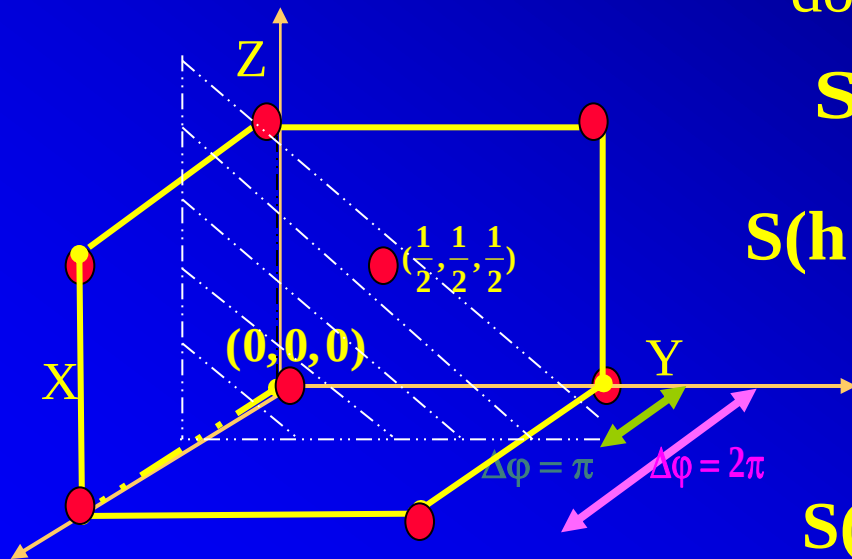
Illustration du facteur de structure géométrique

Exemple du réseau cubique centré: Le motif de deux atomes identiques centrées en $(0,0,0)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

donne un facteur de diffusion égaux

$$S(\mathbf{h} \ \mathbf{k} \ \mathbf{l}) = \sum_j \mathbf{f}_j e^{-i\pi(\mathbf{u}_j \mathbf{h} + \mathbf{v}_j \mathbf{k} + \mathbf{w}_j \mathbf{l})}$$

$$S(\mathbf{h} \ \mathbf{k} \ \mathbf{l}) = \mathbf{f}_1 e^{-i\pi(\mathbf{u}_1 \mathbf{h} + \mathbf{v}_1 \mathbf{k} + \mathbf{w}_1 \mathbf{l})} + \mathbf{f}_2 e^{-i\pi(\mathbf{u}_2 \mathbf{h} + \mathbf{v}_2 \mathbf{k} + \mathbf{w}_2 \mathbf{l})}$$



Si $f_1 = f_2 = f$

$$S(\mathbf{h} \ \mathbf{k} \ \mathbf{l}) = f(e^{-i\pi(0\mathbf{h} + 0\mathbf{k} + 0\mathbf{l})} + e^{-i\pi(\frac{1}{2}\mathbf{h} + \frac{1}{2}\mathbf{k} + \frac{1}{2}\mathbf{l})})$$

$$S(\mathbf{h} \ \mathbf{k} \ \mathbf{l}) = f(e^{-i\pi(0\mathbf{h} + 0\mathbf{k} + 0\mathbf{l})} + e^{-i\pi(\frac{1}{2}\mathbf{h} + \frac{1}{2}\mathbf{k} + \frac{1}{2}\mathbf{l})}) \longrightarrow S(\mathbf{h} \ \mathbf{k} \ \mathbf{l}) = f(1 + e^{-i\pi(\mathbf{h} + \mathbf{k} + \mathbf{l})})$$

Deux cas d'interférences entre les deux atomes: C. centré $(1 \ 0 \ 0) \longrightarrow S=0$

■ Destructives si $\mathbf{h} + \mathbf{k} + \mathbf{l}$ est un entier impair $\longrightarrow S=0$
 $\longrightarrow$ C. faces centrée $(1 \ 0 \ 0) \longrightarrow S \neq 0$

■ Constructives si $\mathbf{h} + \mathbf{k} + \mathbf{l}$ est un entier pair $\longrightarrow S=2f$